



**Universidad
Zaragoza**

PROYECTO FIN DE CARRERA

Producción de materiales nanoestructurados para el control de emisiones evaporativas

Autor: Alejandro Menchaca López

Especialidad: Química Industrial

Directores ICB: Dr. José Manuel López Sebastián

Dr. Tomás García Martínez

Directora EINA: Dra. María Jesús Blesa Moreno

Convocatoria: Junio de 2012



INSTITUTO DE CARBOQUÍMICA



Producción de materiales nanoestructurados para el control de emisiones evaporativas

MEMORIA

Realizada en el Grupo de Investigaciones Medioambientales (GIM) del
Departamento de Energía y Medio ambiente del Instituto de
Carboquímica (ICB) bajo la dirección de

Dr. José Manuel López Sebastián y Dr. Tomás García Martínez

La directora de Proyecto en el

Centro Universitario:

Los directores de Proyecto

en el ICB-CSIC:

M^a Jesús Blesa Moreno

J. Manuel López Sebastián T. García Martínez

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a la profesora Dña. M^a Jesús Blesa Moreno la oportunidad que me ha dado para realizar este proyecto.

Al Dr. D. José Manuel López Sebastián y al Dr. D. Tomas García Martínez, directores de mi proyecto, por la paciencia que han tenido conmigo, el tiempo que me han dedicado y todas las ideas y consejos que me han prestado.

Al personal del Instituto de Carboquímica por facilitarme la estancia en el centro y por proporcionarme los recursos técnicos necesarios para la realización de este proyecto.

A mis padres y a mis hermanos por el apoyo incondicional que siempre he recibido de ellos.

RESUMEN	6
1. OBJETIVOS	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. Contaminación, emisiones, desarrollo industrial y actividad económica.....	2
2.1.1. Emisiones evaporativas	3
2.1.2. Métodos de control de emisiones a la atmósfera en vehículos	6
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
3.1. Carbones Activados Convencionales.....	8
3.1.1. Materias primas	9
3.1.2. Proceso de activación.....	9
3.1.2.1. Activación física	10
3.1.2.2. Activación química	13
3.1.3. Aplicaciones.....	14
3.1.3.1. Aplicaciones en fase líquida	14
3.1.3.2. Aplicaciones en fase gas	15
3.2. Materiales ordenados mesoporosos.....	18
3.2.1. Historia	19
3.2.2. Síntesis de OMM	21
3.2.3. Surfactantes iónicos en la producción de OMMs	23
3.2.4. Surfactantes no iónicos en la producción de OMMs	25
3.2.5. Precursores silíceos y eliminación de la plantilla de surfactante.....	26
3.2.6. Materiales mesoporosos ordenados no-silíceos.....	29
3.2.7. Carbones ordenados mesoporosos.....	31
3.2.8. Activación del CMK-3	33
3.2.9. Aplicaciones de los OMcs	35
3.3. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES	36
3.3.1. Isotermas de adsorción	36
3.3.2. Superficie BET.....	38
3.3.4. Difracción de rayos X.....	40
3.3.5. XRD de bajo ángulo: Estructura ordenada de los materiales.....	40
3.3.6. Adsorción en lecho fijo.....	41

4. EXPERIMENTAL	43
4.1. Síntesis del CMK-3	43
4.1.1. Preparación del SBA-15	43
4.1.2. Preparación del CMK-3 a partir de SBA-15	43
4.1.3. Activación con CO ₂	44
4.2. Cálculo de la superficie BET y el volumen de poro	45
4.3. Proceso experimental	46
4.3.1. Preparación de gasolinas	46
4.3.2. Descripción instalación experimental	48
4.3.3. Descripción del proceso	49
4.3.4. Análisis emisiones evaporativas	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
5.1. Caracterización de los materiales de partida SBA-15 y CMK-3	52
5.1.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno	52
5.1.2. Áreas BET	53
5.1.3. Distribución BJH	54
5.1.4. Patrones XRD bajo ángulo	55
5.2. Activación con CO ₂ y caracterización de los carbones obtenidos	56
5.2.1. Rendimiento de proceso de activación	56
5.2.2. Caracterización textural de las muestras activadas	56
5.2.2.1. Superficie BET	56
5.2.2.2. Isotermas de adsorción de nitrógeno	57
5.2.2.3. Distribución BJH	59
5.2.2.4. XRD de bajo ángulo. Pérdida de estructura con la activación	60
5.3. Carbones CMK-3 frente a otros carbones comerciales	61
5.4. Pruebas en el sistema de emisiones evaporativas	63
5.4.1. Efecto de la activación y la presencia de etanol y su eficacia frente a carbones comerciales	64
5.4.2. Estabilidad frente al número de ciclos	66
6. CONCLUSIONES	69
7. NOMENCLATURA	70
8. BIBLIOGRAFIA	72

RESUMEN

En este trabajo se pretende estudiar una posible solución a un importante problema tecnológico derivado de la incorporación de etanol y otros biocombustibles a las gasolinas. Con la finalidad de reducir las emisiones de CO₂ causadas por el tráfico se han incorporado nuevos biocombustibles a las gasolinas. Estos biocombustibles sin embargo, generan otro problema y es que al ser más volátiles aumentan las pérdidas por emisiones evaporativas. De hecho, el 40% de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles no metano (COVNM) provienen del sector del transporte y de éstas, el 20% son atribuidas a las pérdidas evaporativas desde el tanque de combustible. Es por tanto necesario el desarrollo de nuevos sistemas para su control.

En este proyecto se ha estudiado el posible empleo del carbón ordenado mesoporoso CMK-3 activado con CO₂ a diferentes temperaturas como alternativa a los carbones activados comerciales en los sistemas de control de emisiones de vehículos.

Para ello en este proyecto se ha abordado la preparación de muestras de CMK-3 y su posterior activación con CO₂ a diferentes temperaturas. Se han estudiado las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de las diferentes muestras, así como de la temperatura de activación que ofrezca un mejor compromiso entre activación y pérdidas de material debidas a la oxidación con el CO₂. Posteriormente estos materiales han sido probados en un sistema experimental de control de emisiones evaporativas con gasolinas modelo con y sin etanol.

Los carbones CMK-3 activados a diferentes temperaturas presentan una mayor eficacia en la disminución de las emisiones evaporativas en mezclas gasolina/etanol que los carbones comerciales, demostrando por tanto que son una opción válida en el desarrollo de los nuevos sistemas de control de emisiones evaporativas que se estudiarán en investigaciones posteriores.

1. OBJETIVOS

Este proyecto de fin de carrera tiene como objetivo la preparación de carbones ordenados mesoporosos y el estudio de su potencial en el control de emisiones evaporativas de nuevos biocombustibles basados en mezclas gasolina/alcohol.

Para la realización de este proyecto hemos dividido los objetivos en dos partes:

- Preparación del carbón ordenado mesoporoso CMK-3 y su activación con CO_2 de acuerdo a métodos descritos en la literatura.
- Realizar estudios de la eficiencia del carbón ordenado mesoporoso en un sistema experimental de estudio de emisiones evaporativas de mezclas etanol/gasolina.

Este proyecto es parte de otro proyecto mayor, en el que se aplicarán los conocimientos adquiridos durante la realización de este trabajo, consistente en el posible empleo de estos materiales en la mejora del control de emisiones evaporativas en vehículos alimentados con nuevos biocombustibles basados en mezclas gasolina/etanol.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Contaminación, emisiones, desarrollo industrial y actividad económica.

El ser humano en la actualidad vive en un mundo industrializado y con una actividad económica global en crecimiento que exige constantemente un gran consumo y transformación de recursos, de hecho el Consejo Mundial de la Energía (WEC), la Agencia Internacional de la Energía (IEA) y el Departamento de Energía de EEUU (DOE) entre otros, estiman que, la previsión es de un fuerte crecimiento de la demanda energética en los próximos años. Este crecimiento se estima alrededor del 40% desde 2007 hasta el año 2030, es decir de unos 12000 millones de toneladas equivalentes de petróleo en 2007 a unas 16800 en 2030. El mayor problema que acarrea esto, al margen de la disponibilidad de recursos, es la contaminación que se genera en forma de emisiones. Esta misma necesidad es la que nos conduce a un aumento de los residuos y las emisiones derivadas de esas actividades.

El término emisiones puede ser referido a una amplia gama de agentes contaminantes, desde gases, pasando por productos químicos a radiaciones. Este trabajo se centrará en las emisiones atmosféricas, es decir aquellas que son liberadas directamente a la atmósfera.

Podemos clasificar esas emisiones en función de su origen; Son emisiones naturales si son producto de procesos de origen natural, es decir, que no derivan de una actividad directa o indirecta de la actividad humana. Erupciones, incendios forestales, etc.

Las emisiones de origen antropocéntrico, en cambio, sí que son derivadas de la actividad humana, ya sean emisiones industriales, de vehículos, o de centrales de generación de energía por ejemplo.

Las emisiones o contaminantes atmosféricos se pueden clasificar como contaminantes primarios o secundarios. Si son emitidos directamente a la atmósfera por la fuente de emisión, se considerarán contaminantes primarios. Si en cambio, han sido emitidos a la atmósfera de manera indirecta debido por ejemplo a reacciones químicas de los contaminantes primarios con otros compuestos naturales o con otros contaminantes primarios, en ese caso, se considerarán contaminantes secundarios.

Ejemplo de contaminantes primarios son por ejemplo el SO_2 , CO_x y NO_x , proveniente en su mayor parte de la quema de combustibles fósiles, el transporte, la generación de energía y la calefacción doméstica; el amoníaco (NH_3), proveniente principalmente del almacenamiento y aplicación de estiércol animal en la agricultura; las partículas en suspensión, partículas microscópicas sólidas o líquidas que están suspendidas en el aire: arena, polvo, etc.; y los compuestos orgánicos volátiles (COV).

Todos estos contaminantes constituyen un problema atmosférico por sí mismos y pueden dar lugar a la formación de oxidantes fotoquímicos como el ozono, los aldehídos y los peróxidos (contaminantes secundarios) producidos a partir de las reacciones atmosféricas de COV y NOx. En concreto, el grupo de los COV está formado por una mezcla muy variada de compuestos orgánicos, cuya toxicidad y reactividad hacia la formación de ozono y otros oxidantes fotoquímicos depende de su naturaleza y de las condiciones climatológicas. Dentro de los COV que inducen la formación de ozono troposférico (smog fotoquímico) encontramos las emisiones evaporativas de hidrocarburos ligeros provenientes de los vehículos.

Dentro de los COV también se incluyen contaminantes primarios como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), las dioxinas y los furanos, que suponen un grave problema medioambiental debido a su alto poder carcinogénico y/o mutagénico.

2.1.1. Emisiones evaporativas

Podríamos definir las emisiones evaporativas de un vehículo como todos los COVs emitidos por el vehículo que no deriven directamente de la combustión del combustible. Suele pensarse que las emisiones en vehículos sólo provienen de los gases que salen por el tubo de escape, pero estos corresponden solo al 60% de las emisiones del vehículo, el porcentaje restante corresponde en un 20% a las emisiones evaporativas por pérdidas en el depósito de gasolina, el sistema de distribución del combustible y el carburador y en otro 20% a los residuos de la combustión que escapan de la cámara de combustión hacia el interior del motor y a los vapores del cárter.

Una última fuente importante de emisiones de COV tiene lugar durante la operación de reabastecimiento de combustible cuando el tanque está abierto y la gasolina es bombeada en él. Las emisiones de reabastecimiento están reguladas en los EE.UU y los vehículos deben controlarlas usando un cánister de carbón. En Europa las emisiones de reabastecimiento de combustible se controlan en la estación de servicio a través de los sistemas "Stage 2" que derivan los vapores al fondo del tanque de combustible subterráneo.

Estos compuestos orgánicos volátiles no solamente generan un problema a nivel local, sino que estas emisiones también contribuyen en gran medida a problemas ambientales de tipo global, como son el calentamiento del planeta, la acidificación del medio, o la destrucción de la capa de ozono. Con el fin de reducir estas emisiones contaminantes se desarrolló la Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23/10/2001 [1] que fija los techos máximos de emisión para las emisiones

totales de los gases SO_2 , NO_x , COVNM y NH_3 que deben ser cumplidas por todos los Estados Miembros de la Unión Europea a partir del año 2010. En el caso concreto de los COVNM (compuestos orgánicos volátiles no metano) hacen referencia a las emisiones de estos contaminantes producidas por los sectores del transporte y la industria y que se sitúan en un valor máximo de 662 Kt/año [2]. El 40% de estas emisiones proviene del sector del transporte y un 20% son atribuidas a las pérdidas evaporativas desde el tanque de combustible/año.

Tanto las razones ambientales anteriormente comentadas como las económicas, así como el hecho de que los combustibles actuales provengan de fuentes de energía no renovables ponen de manifiesto que existe una necesidad real de incorporar nuevos combustibles que permitan por una parte la reducción de las emisiones de CO_2 y su efecto sobre el medio ambiente.

De momento las tecnologías existentes para reducir este tipo de emisiones son muy limitadas, restringiéndose a la mejora de la eficiencia de los motores, la utilización de motores híbridos y la incorporación de biocombustibles.

De estos nuevos biocombustibles el bioetanol es uno de los que cuenta con mayor difusión. Lamentablemente, el empleo de este bioetanol también conlleva ciertas desventajas, siendo la principal el aumento de las emisiones evaporativas desde el tanque de combustible [3] haciendo que la incorporación de bioetanol a las gasolinas convencionales en proporciones mayores al 5% deba valorarse cuidadosamente [4]. El efecto que presenta sobre las emisiones totales (evaporativas y en los gases de escape) la incorporación de bioetanol en las gasolinas ha sido estudiado en profundidad en los últimos años [5]. En estos estudios se ha observado que la mezcla con un contenido en etanol del 10%, E10, puede generar en el tubo de escape menores emisiones de hidrocarburos totales y de monóxido de carbono (CO) que la gasolina. En contraste, en diversas ciudades se han encontrado incrementos significativos en los valores de inmisión en la atmósfera de ciertos compuestos muy peligrosos, como son el formaldehído y el acetaldehído [6]. La mayoría de estos estudios han llegado a atribuir estos niveles al poco control ambiental que se ejerce sobre las pérdidas evaporativas.

La cantidad de emisiones evaporativas depende principalmente de la temperatura ambiente y la volatilidad del combustible. El parámetro que determina la volatilidad del combustible es la presión de vapor DVPE (Dry Vapour Pressure Equivalent), que se mide a 37,8 °C. Un valor alto de la DVPE significa que una mayor cantidad de la gasolina se evaporará a esa temperatura.

Cuando añadimos etanol a la gasolina se produce un aumento en el DVPE de la mezcla con respecto a la gasolina de partida, por lo que aumenta la cantidad de emisiones evaporativas. Este aumento ha sido estudiado por JRC, EUCAR y CONCAWE. [5]

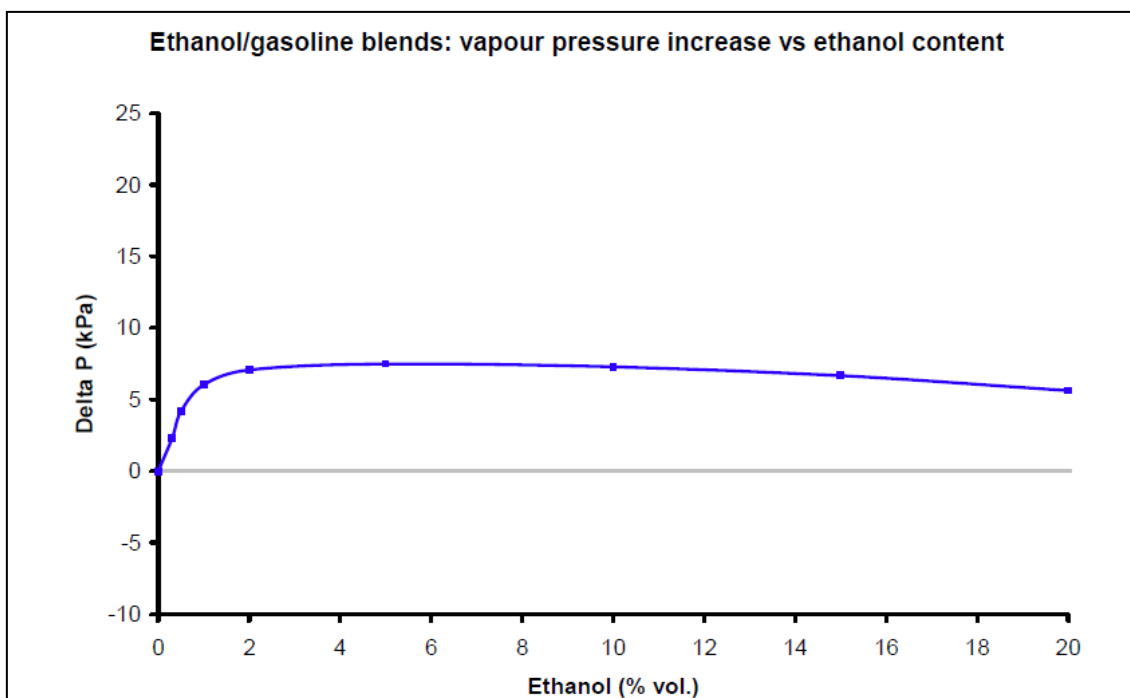


Figura 2.1: Incremento de presión frente al porcentaje de etanol en la gasolina [5]

La gráfica, muestra el incremento del DVPE. Para pequeños porcentajes de etanol en la mezcla, alrededor del 2%, ya se ha producido un aumento considerable de la presión.

Con todo lo anterior quedan demostradas las posibles ventajas que conllevaría desde un punto de vista medioambiental la incorporación de concentraciones mayores de bioetanol, es decir: La reducción de emisiones de CO_2 y la reducción de la dependencia del petróleo. Por otra parte también ha quedado demostrado que estas gasolinas con mayores concentraciones de bioetanol producen un aumento de las emisiones evaporativas, lo que implica la necesidad de incorporar nuevos sistemas que controlen estas emisiones.

Actualmente las emisiones evaporativas son controladas por un sistema basado en un canister de carbón activado conectado al depósito, donde estos COVNM son retenidos. Una vez saturado el carbón es sometido a un ciclo de desorción para regenerarlo y recomenzar el ciclo de adsorción. El problema surge con el Bioetanol debido a que es purgado con dificultad del carbón activado, disminuyendo su capacidad de trabajo y provocando una saturación más rápida en los ciclos posteriores.

Es necesario por tanto, hallar una solución eficaz que permita regenerar el lecho de estos compuestos que quedan retenidos en el carbón y dificultan su posterior adsorción.



Figura 2.2 Emisiones nocivas en un vehículo: 60% escape, 20% cárter, 20% depósito

2.1.2. Métodos de control de emisiones a la atmósfera en vehículos

Para obtener niveles de emisiones bajos, es necesario un correcto mantenimiento de los sistemas de combustible y encendido; sin embargo, esto no es suficiente y por tanto se han diseñado sistemas de control de emisiones a fin de disminuir la carga de polución producida por los vehículos. La función primordial de los sistemas de control de emisiones evaporativas es evitar la emisión de los COVs, en unos porcentajes regulados según las diferentes legislaciones de cada país. La legislación Europea actual establece un límite para las emisiones de evaporación de 2,0 gramos/prueba y define además el procedimiento para medirlas. Existe una legislación similar en EE.UU. y Japón. [6]

El método empleado para control de emisiones evaporativas consiste en un sistema hermético, diseñado para mantener presiones estables del depósito de gasolina sin permitir que los vapores de combustible se escapen a la atmósfera. El vapor de combustible se genera en su mayor parte en el depósito de gasolina como resultado de la evaporación. Cuando las presiones de vapor del tanque son excesivas, los COVs se transfieren a un cánister de carbón activado donde son adsorbidos para evitar su emisión a la atmósfera. El mecanismo es sencillo, el cánister almacena los vapores de combustible mientras el motor no esté en funcionamiento. Cuando se pone en marcha el motor, una vez alcanzadas unas condiciones de operación determinadas, se activa un mecanismo de desorción que redirige estos vapores hacia el circuito de admisión de combustible del motor. De esta manera, el canister queda listo para un nuevo ciclo de adsorción/desorción y aprovechamos el combustible que de otra manera se perdería en la atmósfera.

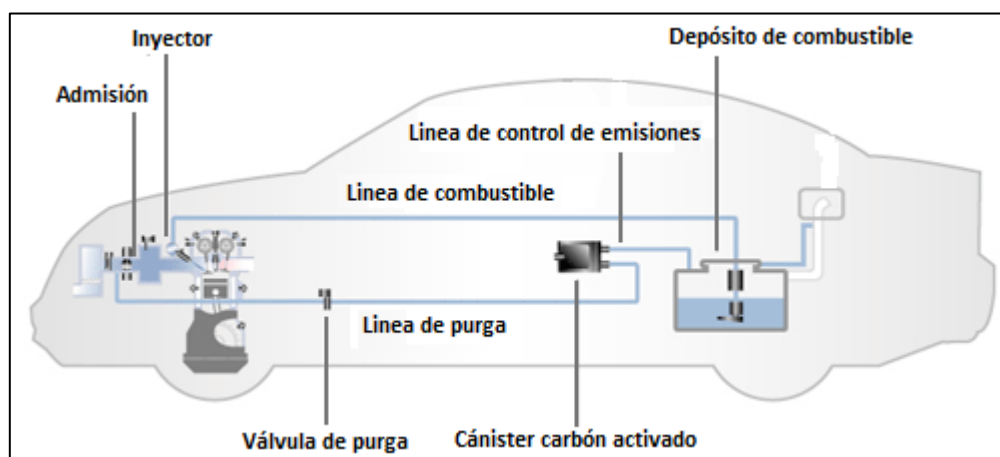


Figura 2.3: Esquema de un sistema de control de emisiones evaporativas.

En condiciones normales de trabajo, los canister de carbón son muy eficientes en el proceso de adsorción/desorción de COVs.

Como en cualquier proceso de adsorción, el carbón se va saturando de adsorbato, en nuestro caso los hidrocarburos procedentes del combustible, hasta alcanzar el punto de ruptura. El punto de ruptura es el punto en el que el adsorbente (el carbón) se ha saturado completamente y ya no es capaz de retener más adsorbato (vapores de combustible). A partir de ese momento los hidrocarburos atraviesan el lecho de carbón y escapan a la atmósfera.

En el caso de los canister de carbón activado, se considera que el punto de ruptura se ha alcanzado cuando la concentración de hidrocarburos a la salida del canister alcanza las 5000ppm cuando la suma de los hidrocarburos emitidos alcanza los 2.0 gramos.

La presencia de hidrocarburos residuales retenidos en el carbón y la facilidad de su eliminación está muy determinada por la naturaleza de los componentes de las gasolinas. La afinidad del carbón activado hacia compuestos polares como los alcoholes es mayor que hacia los hidrocarburos alifáticos o las olefinas, lo que hace que sea más difícil eliminarlos, ya que quedan retenidos en el carbón, complicando el proceso de regeneración del lecho de carbón del canister, disminuyendo su capacidad de trabajo y su vida útil.

En los sistemas actuales de control de emisiones evaporativas el componente más importante y que determina su buen funcionamiento es el carbón activado así como sus propiedades texturales y capacidad de adsorción y regeneración. Por este motivo en el apartado de fundamentos teóricos de la memoria del proyecto dedicaremos un pequeño capítulo a los carbones activados convencionales para posteriormente pasar a describir los materiales más novedosos (carbones ordenados mesoporosos) que hemos utilizado en este proyecto.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Carbones Activados Convencionales

El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito solo que el orden en la estructura del carbón activado es menos perfecta; es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 2000 a 3000 metros cuadrados ó más, por gramo de carbón. El área de superficie del carbón activado varía dependiendo de la materia prima y del proceso de activación. Son las condiciones de activación las que crean la porosidad, dejando mayormente una “esponja” de esqueleto de carbón.

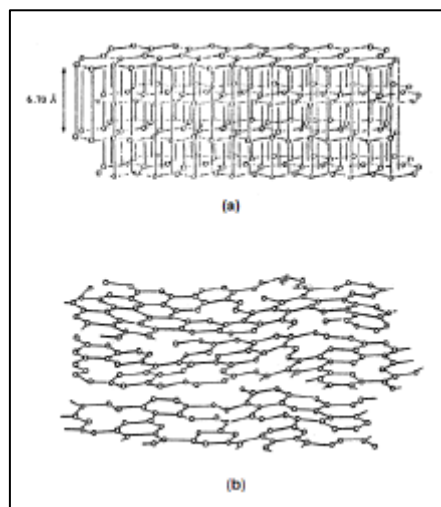


Figura 3.1: Diferencias entre la estructura del grafito (a) y la de un carbón activado (b)



Figura 3.2. Estructura porosa del carbón activado

Existen en actualmente en el mundo más de 1500 patentes relacionadas con la producción de carbones activados y se estima que la demanda mundial para 2012 será de 1,2 millones de toneladas métricas. Este dato nos demuestra la amplia utilización de carbones activados, así como su gran espectro de aplicación. La mayor parte de estos carbones activados se emplean en procesos de adsorción en fase gas, el resto se emplea en procesos de adsorción en fase líquida.

3.1.1. Materias primas

El Carbón Activado puede fabricarse a partir de un sinnúmero de materiales carbonosos, aunque solamente se utilizan unos cuantos a nivel comercial, debido a su disponibilidad, bajo costo y a que los productos obtenidos a partir de ellos, tienen las propiedades que cubren toda la gama de aplicaciones requeridas.

Los precursores de carbones activados más carbones son turba, carbón, lignito, madera y cascara de coco, etc. Sin embargo, uno de los problemas derivados de preparar carbones activados a partir de materia orgánica vegetal o derivada de ésta (el origen del carbón es también materia vegetal) es la variabilidad de la materia prima, resultando en una capacidad de control limitada sobre la cantidad y el tamaño de poro de los productos resultantes. Estas variaciones en las materias primas tienen lugar debido a la diferente estructura y contenido mineral, además de las diferencias que se dan en función de la zona de crecimiento, clima, humedad, temperatura, suelo, etc.

3.1.2. Proceso de activación

Los carbones activados obtenidos a partir de una materia prima “madre” como la madera, la cáscara de coco y el carbón, tienen tendencia a ser microporosos. Sin embargo, si en el proceso de carbonización influye algún reactivo químico, o el carbón resultante es gasificado en diferentes condiciones con vapor, dióxido de carbono o aire, la porosidad puede ser modificada, ya sea aumentando la porosidad global, como aumentando poros de un determinado tamaño. Así, dentro de los procesos de activación del carbón encaminados a aumentar su superficie específica y microporosidad podemos encontrar dos grandes grupos de técnicas: Activación física y activación química.

3.1.2.1. Activación física

La activación física consiste en el aumento de la porosidad mediante la gasificación con un gas oxidante a unas temperaturas que varían de los 700 a los 1100°C. Los gases empleados más comúnmente son el dióxido de carbono, el vapor de agua y el aire, o combinaciones de ellos. Para esta activación se emplean diferentes tipos de hornos: Rotativos, de lecho fluidizado, múltiple, etc. El tipo de horno y las condiciones de activación determinan las propiedades del carbón activado producido. Generalmente se observa una disminución de la microporosidad en este orden: Lecho fluidizado, múltiple y rotativo.

Para comprender el proceso de activación física en sí, es preciso imaginarse el carbón como un conjunto de redes de átomos de carbono enlazados, con una limitada extensión de estructuras ordenadas.

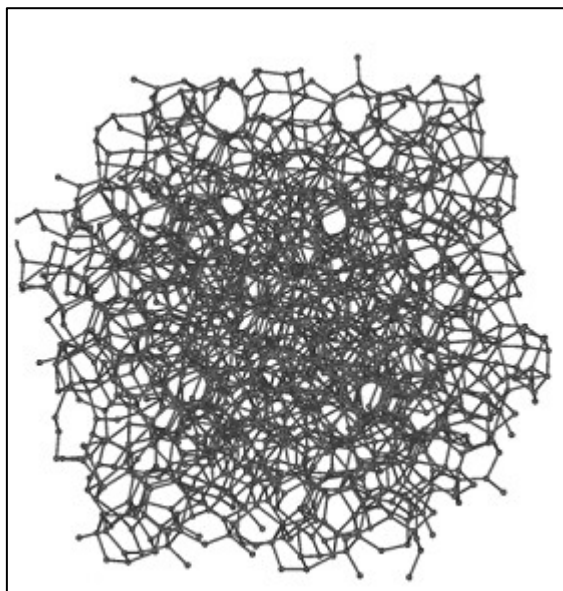


Figura 3.3: Estructura amorfa del carbón.

La porosidad correspondería a la suma de los volúmenes interconectados entre los átomos de carbono. Si los átomos de carbono pueden ser eliminados de manera selectiva, podemos aumentar esta porosidad considerablemente, dirigiéndola además hacia una porosidad ordenada. Esto es debido a que en la red de átomos de carbono existen defectos estructurales y diferentes energías de enlace que hacen que no todos los átomos tengan la misma reactividad ante una molécula de gas oxidante, como por ejemplo el Oxígeno, el dióxido de carbono o el agua.

Si las condiciones de gasificación son optimizadas; Tipo de gas oxidante, temperatura, flujo de gas y presión, se puede llegar a un compromiso aceptable entre la “oxidación selectiva” (activación) y la “oxidación no selectiva” que es simplemente el quemado, la eliminación de material carbonoso, sin aumento de la porosidad.

El desarrollo de la porosidad en el carbón activado físicamente depende de:

- Estructura interna inicial del carbón
- Presencia de impurezas inorgánicas que actúen como catalizadores
- Tipo de gas oxidante empleado
- Temperatura de gasificación
- Presión del gas
- Duración de la gasificación
- Tamaño de partícula del carbón

Generalmente, cuanto más lenta es la reacción, más completo es el desarrollo de la porosidad en la partícula. Hay que tener en cuenta que el gas oxidante debe penetrar en el interior de la partícula para eliminar un átomo de carbono de su posición.

Muchos átomos de carbono en el carbón poroso, son atravesados durante la penetración del gas sin llevar a cabo ninguna reacción ni gasificación. Hay dos razones para esto: La primera es que la reactividad del átomo de carbono depende de su ubicación en la red. La segunda razón son los efectos estéricos; El vapor de agua, las moléculas de dióxido de carbono o de oxígeno, necesitan un espacio adecuado dentro del carbón para orientarse de manera adecuada y llevar a cabo la reacción de gasificación. Durante este proceso el átomo de oxígeno tiene que entrar en contacto y enlazarse con el átomo de carbono de la red, formando el monóxido de carbono, luego el monóxido resultante debe ser desorbido de la red. Es un proceso muy complejo, aunque en principio, es sencillo apreciar como las diferentes condiciones de activación influyen en la mecánica de eliminación de átomos de carbono de la red.

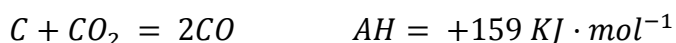
Las reacciones del carbón con el vapor de agua para eliminar átomos de carbono es la siguiente:



El gas preferido para llevar a cabo la activación física suele ser el vapor de agua, porque la molécula es más pequeña que la de dióxido de carbono y en consecuencia, la difusión en la red porosa es más rápida, llega con mayor facilidad a los microporos y tiene una mayor velocidad de reacción, aproximadamente el triple que el dióxido de carbono a una temperatura de 800°C y una presión de 10kPa.

Un factor negativo de la activación con vapor de agua, es debido a la producción de hidrógeno. El hidrógeno producido es fuertemente adsorbido la superficie del carbón y esto disminuye la velocidad de reacción del proceso.

La reacción del dióxido de carbono con el carbón sólido es conocida como reacción de Boundouard. La cinética y la mecánica de esta reacción han sido extensamente estudiadas. La activación con dióxido de carbono es inhibida por el hidrógeno y el monóxido de carbono.



La activación con dióxido de carbono requiere una temperatura de trabajo más alta que la activación con vapor y generalmente suele emplearse como mezcla dióxido de carbono y vapor. El desarrollo del tipo de poro depende de la temperatura y de la concentración del gas oxidante, aunque el precursor del carbón activado también determina las características del carbón activado producido.

Iley et al. [7] observaron que los carbones activados obtenidos a partir de las cáscaras de almendras eran adecuados para la adsorción de gases, mientras que los obtenidos a partir de huesos de aceituna eran adecuados para la adsorción en fase líquida.

La materia inorgánica presente en los materiales de partida para la preparación de los carbones activados, no debe considerarse como inerte durante la activación física, ya que algunos se comportan como catalizadores de gasificación, mejorando la velocidad de reacción en las zonas en contacto con el catalizador, por tanto las reacciones ocurren preferentemente en estas zonas, teniendo como consecuencia la formación de acanaladuras y superficies erosionadas. El tamaño de estas acanaladuras y erosiones varía en función del tamaño de la impureza de origen inorgánico y por tanto estas porosidades son de cualquier tamaño. Se puede paliar esto empleando un precursor desmineralizado mediante tratamiento con ácido fluorhídrico.

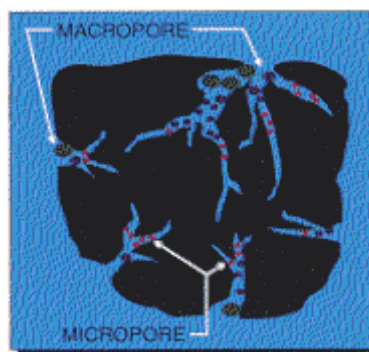


Figura 3.4: Activación física con CO_2 y H_2O , formación de acanaladuras y superficies erosionadas

3.1.2.2. Activación química

Este proceso consiste en la impregnación de la materia prima con ácidos generalmente inorgánicos, bases o sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición: Ácido fosfórico, cloruro de zinc, ácido sulfúrico, sulfuro de potasio, carbonatos alcalinos o cloruros de metales, hidróxido de sodio y de potasio, etc. Posteriormente son sometidas a un tratamiento térmico a una temperatura de trabajo que suele estar en el rango de los 400-800°C. El tiempo de reacción habitual oscila entre una y dos horas, generalmente bajo atmósfera de nitrógeno.

La cualidad común de los agentes activantes es su capacidad de actuar como deshidratantes que influyen en la descomposición pirolítica e impiden la formación de breas o alquitranes.

El proceso se resume en tres etapas:

- i) Impregnación con el agente activante
- ii) Tratamiento térmico en condiciones controladas
- iii) El lavado del sólido resultante a fin de retirar los residuos de la sustancia química empleada.

Resaltaremos los procesos de activación más importantes a nivel industrial:

Activación química con $ZnCl_2$: Fue el método más usado hasta 1970, Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del $ZnCl_2$.

Activación química con H_3PO_4 : Ha desplazado al $ZnCl_2$ y los precursores usados en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso del $ZnCl_2$, residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.).

Activación química con KOH o $NaOH$: Fue desarrollada durante los años 70, para producir los denominados “carbones superactivados”,.. En esta activación el KOH o el $NaOH$ se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física con superficies específicas del orden de los 3000 m²/g

3.1.3. Aplicaciones

Debido a su gran capacidad de adsorción, las posibles aplicaciones de los carbones activados son muy variadas y se pueden clasificar en dos grandes bloques: Aplicaciones de adsorción en fase líquida y adsorción en fase gas.

3.1.3.1. Aplicaciones en fase líquida

Este tipo de aplicación es la aplicación principal de los carbones activados. (Cerca del 80%) Dentro de esta destacan las siguientes:

Tratamiento de aguas

Es uno de los usos de carbón activado más importantes, el carbón activado ha sido empleado durante más de 50 años para el tratamiento de aguas y la eliminación de compuestos orgánicos que afectan el olor y sabor del agua. La adición de carbón activado pulverizado en la etapa de floculación del proceso de tratamiento ayuda a resolver problemas pasajeros de crecimientos de algas.

Este tratamiento puede resultar adecuado para la eliminación de compuestos de baja solubilidad, pesticidas, detergentes, herbicidas, compuestos aromáticos, etc.

Decoloración alimentaria

El siguiente mayor uso del carbón activado es la eliminación de colores de azúcares y alimentos. Actualmente se emplean los carbones activados en la producción y refinado de la mayor parte de los azúcares y edulcorantes. Se trata el sirope de azúcar con carbón activado pulverizado. El carbón se filtra y retiene en él las moléculas más grandes y más pequeñas quedando el azúcar purificado.

Otras aplicaciones

Además de las anteriores, que son las más importantes, existen otras aplicaciones de los carbones activados en fase líquida que hay que tener en cuenta como la purificación de productos químicos y farmacéuticos y también purificación de comidas. Existen también aplicaciones médicas como por ejemplo en diálisis. Una aplicación reciente de los carbones activados es en la recuperación de oro de la mena que lo contiene.

3.1.3.2. Aplicaciones en fase gas

Recuperación de disolventes

Un uso importante de los carbones activados es la recuperación de disolventes. La naturaleza volátil de estos disolventes genera problemas en caso de que escapen a la atmósfera, problemas de salud, riesgo de incendio y explosión. La recuperación de estos vapores para la recuperación y reciclaje del disolvente resolvería estos problemas y además se lograría un importante ahorro. Los carbones activados posibilitan un método efectivo de recuperación de estos disolventes mediante adsorción y posterior desorción, generalmente en un proceso cíclico.

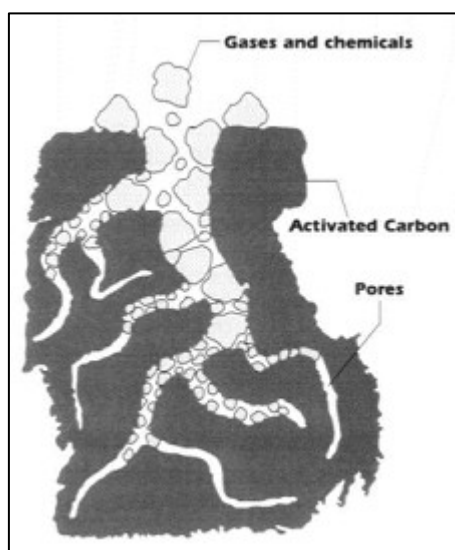


Figura 3.5: Adsorción y desorción de vapores de combustibles en carbón activado

Filtros de protección

Militares

Con la aparición en la Primera Guerra Mundial de los gases de guerra, comenzó a continuación la producción de máscaras antigás. Conforme iba aumentando la variedad de gases de guerra a los que se tenía que hacer frente, aumentaba también la complicación y la sofisticación de las máscaras. El carbón activado contenido en las máscaras debe ser capaz de eliminar los gases mediante la adsorción física (gases nerviosos) y mediante la adsorción química (cianuro de hidrógeno, fosfina, fosfeno, etc.) Para esto, el carbón activado es tratado con mezclas de complejos de metales que incluyen cromo, cobre, plata y en algunos casos compuestos orgánicos.

Industriales

La tecnología desarrollada por los militares fue rápidamente adoptada por la industria para proporcionar protección a los trabajadores frente a vapores tóxicos y gases nocivos que puedan surgir de algunos procesos. Como en el caso de los militares esto implica aparatos respiratorios protectores y filtros. Para adsorber contaminantes del efluente un filtro de carbón activado puede ser combinado en serie con unidades de ventilación.

Nuclear

Lechos de carbón activado de grado nuclear son aplicados a la ventilación de reactores nucleares para adsorber vertidos accidentales de Yodo radiactivo (como yodo elemental o como yoduro de metilo) Kriptón y Xenón del recubrimiento del reactor o de los sistemas de intercambiadores de calor.

Control de emisiones evaporativas

De acuerdo con los estrictos controles de los gobiernos sobre la polución del aire, se ha convertido en necesario emplear carbones activados como adsorbentes en vehículos a motor para prevenir la emisión de componentes orgánicos volátiles (COV). El carbón está depositado en un canister (cartucho) entre el depósito de combustible y el carburador. Los vapores son adsorbidos por el carbón activado del canister y cuándo éste se satura son desorbidos por una corriente de aire y redirigidos a la admisión del motor.



Figura 3.6: Canister de carbón activado comerciales para control de emisiones evaporativas

Catálisis

La gran superficie interna y la gran superficie activa de los carbones activados los convierten en candidatos ideales para el empleo como catalizadores y soportes de catalizadores. Como soportes de catalizadores, los carbones han sido empleados sobretodo como soporte de metales nobles aunque últimamente está comenzando a incrementar el interés por emplearlo como soporte de sulfuros y haluros de metales.

De las diferentes formas de carbón, los carbones activados son los más empleados como soporte de catalizadores, el negro de carbón y el grafito son mucho menos empleados como soporte. Muchos de estos compuestos han sido empleados en reacciones como hidrogenación y síntesis de Fischer-Tropsch.

Los metales más comúnmente depositados sobre carbones activados son los metales de los grupos 8-11, de ellos los más comúnmente empleados son: Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, aunque también se emplean metales de los grupos del Fe, Co, Ni y Cu.



Figura 3.7: carbón activado como soporte para catalizadores

3.2. Materiales ordenados mesoporosos

De acuerdo a la IUPAC, los materiales porosos pueden dividirse en tres categorías de acuerdo al diámetro de poro (d) que presenten: microporosos ($d < 2$ nm), mesoporosos ($2 < d < 50$ nm) y macroporosos ($d > 50$ nm).

De acuerdo a esta definición, por lo tanto, los materiales mesoporosos entran dentro de la categoría de los nanomateriales y por tanto, presentan las características de esta familia de compuestos. Estos materiales mesoporosos se encuentran a mitad de camino entre los microporosos y los macroporosos, pero no sólo en cuanto a tamaño de poro, sino también en cuanto a sus propiedades, que se encuentran también a medio camino entre la química molecular y la de estado sólido.

Los avances tecnológicos actuales en múltiples campos (como la adsorción, separación, catálisis, sensores, fotónica, etc.) requieren del desarrollo de materiales porosos con estructura controlable y una arquitectura de poros diseñada a medida en función de la aplicación. Si bien los materiales microporosos satisfacen muchas de estas demandas, el tamaño de sus poros es demasiado pequeño para algunos de esos usos. Esta situación, sumada a la aparición de ciertos fenómenos en la escala mesoscópica (condensación capilar, nanofluídica, etc.) explican el gran interés que existe actualmente en el desarrollo de los materiales mesoporosos. Este desarrollo provee además, no sólo una serie de materiales novedosos que poseen poros de tamaño uniforme altamente ordenados y alta superficie específica, sino también la posibilidad de diseñar “a medida” compuestos ordenados mesoporosos orgánico-inorgánicos. Es por estas razones que los materiales mesoporosos, en los que puede considerarse que un material inorgánico “*copia*” una estructura molecular, están desarrollándose muy velozmente en la actualidad tanto por el interés básico de comprender sus propiedades como por sus posibles aplicaciones. [8]

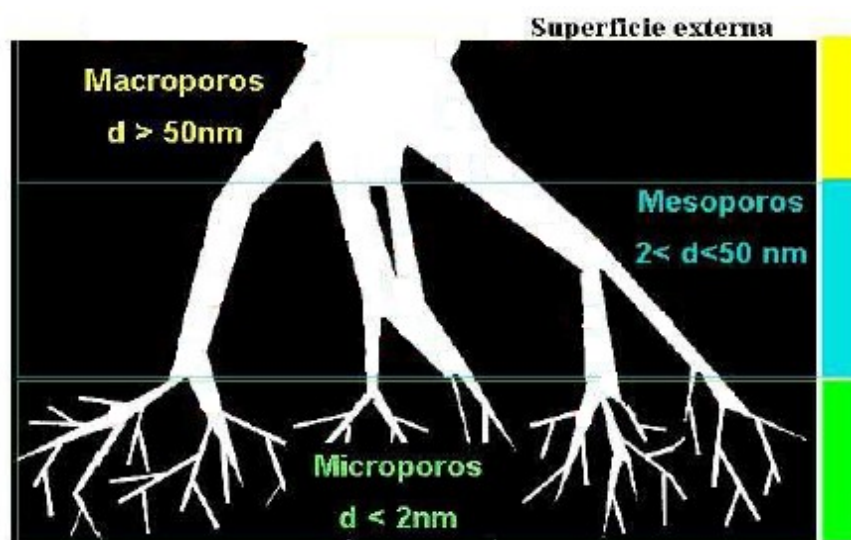


Figura 3.8: Microporos, mesoporos y macroporos.

3.2.1. Historia

Hasta principios de los años 90, los materiales porosos más ampliamente estudiados eran la familia de aluminosilicatos cristalinos conocidos como zeolitas, preparados utilizando moléculas como moldes. Las posibles aplicaciones de este tipo de materiales, aunque amplias, están limitadas debido al tamaño de poro que presentan (menor de 2 nm).

En 1992, un grupo de Mobil Oil Corporation publicó la síntesis de los primeros materiales mesoporosos ordenados: La familia de sílices M41S, siendo el primero el MCM-41 (Mobil Composition of matter 41) que presentaba una matriz hexagonal unidimensional altamente ordenada con una distribución de tamaño de poro muy estrecha. Otros de los nuevos materiales sintetizados fueron el MCM-48 y el MCM-50, que presentaban una estructura cúbica y laminar respectivamente.

Al mismo tiempo que sucedía esto, se investigaba otro camino para la obtención de OMMs. El Kanatemit, un silicato con distribución laminar en capas servía como fuente de sílice. La manera en que se obtenía el OMMS consistía en la intercalación de surfactante entre las láminas de silicato, para a continuación someter a deformación las hojas y transformar el material en una estructura hexagonal compacta. Modificando y optimizando las condiciones de reacción de este método, se obtenían silicatos y aluminosilicatos altamente ordenados. Los materiales obtenidos fueron denominados FSM-n, "Folded Sheet Materials" (materiales laminares plegados). Siendo n el número de átomos de carbono en la cadena de alquilo del surfactante utilizado para sintetizar el material.

Los OMMs obtenidos por estos métodos presentan en general una superficie activa elevada (alrededor de $1000\text{m}^2/\text{g}$) con un tamaño de poro de entre 2 y 10 nm, en función de las condiciones de síntesis.

Poco después de estos primeros ejemplos se comenzaron a investigar los mecanismos involucrados en la formación de estos materiales y se fueron sumando los primeros ejemplos de óxidos distintos de SiO_2 . Unos años más tarde, fueron publicados los primeros ejemplos de óxidos mesoporosos de metales de transición.

A los surfactantes catiónicos utilizados en las primeras síntesis se sumaron moldes aniónicos y no iónicos, como aminas, copolímeros dibloque y copolímeros tribloque basados en polióxido de etileno. Si bien algunos de los materiales obtenidos no presentaban una porosidad ordenada, otros resultaron altamente ordenados. Entre estos últimos se cuenta la sílice SBA-15 (Santa Barbara Amorphous type material), desarrollada por investigadores de la Universidad de Santa Bárbara utilizando como molde al copolímero tribloque Pluronic P123. Este material presentaba un tamaño de poro y espesor de pared significativamente mayor que los obtenidos hasta el

momento, por lo que el éxito en la obtención de este material supuso un salto cualitativo en el proceso de obtención de nuevos materiales mesoporosos ordenados.

Materiales ordenados mesoporosos no-silíceos

Desde el descubrimiento del MCM-41 y el MCM-48 y otros materiales ordenados mesoporosos silíceos, se invirtió mucho trabajo en la investigación y estudio de la síntesis y propiedades de dichos materiales. Enseguida se pensó que debería ser posible sintetizar materiales ordenados mesoporosos no silíceos empleando métodos similares a los ya conocidos.

En los primeros intentos de síntesis de estos materiales, aunque se consiguió una estructura ordenada, no fue posible crear mesoporosidad debido a que surgían problemas a la hora de eliminar la plantilla/molde. Sin embargo aunque no se obtuvieron auténticos OMMs, supuso un avance muy importante.

El campo de los OMMs no silíceos ha recibido menos atención comparado con los OMMs silíceos. Estos OMMs no-silíceos, comenzaron a ser investigados por primera vez en 1995/1996 y a partir de ese momento comenzaron a desarrollarse con gran rapidez.

Las razones de la menor intensidad en la investigación en este campo son variadas:

La primera es sencilla, la mayoría de los grupos de investigación en OMMs tuvieron el origen de sus investigaciones en el campo de las zeolitas y estaban por tanto muy familiarizados con la química del silicio y el aluminio, pero no tanto con otros elementos/materiales.

Los principios generales de síntesis de OMMs-silíceos son válidos también para OMMs basados en otros materiales/elementos, aunque cada nuevo material necesita la adaptación de los métodos a la química particular del nuevo sistema.

Otra razón es que las composiciones silíceas y los aluminosilicatos son bastante estables química y térmicamente, mientras que otras composiciones son más susceptibles de sufrir alteraciones, ya sea por hidrólisis, reacciones redox o transiciones de fase acompañadas de colapso térmico de la estructura mesoporosa. Estas razones hacían de los OMMs-no silíceos menos atractivos a ojos de los investigadores. Sin embargo si las dificultades eran superadas el potencial sería mayor que el de los OMMs-silíceos clásicos, ya que la química de los OMMs-no silíceos es más diversa y ofrece por tanto un abanico mayor de posibilidades.

3.2.2. Síntesis de OMM

La síntesis de materiales ordenados mesoporosos se basa en el uso de una plantilla creada normalmente mediante surfactantes iónicos o no-iónicos con las propiedades estructurales deseadas y a partir de la cual se añade el precursor para copiar dicha estructura y obtener el OMM por posterior eliminación de la plantilla. Dependiendo de si el precursor contiene Si o no en su estructura obtendremos OMM silíceos o no-silíceos. A continuación se presenta un resumen de los principales pasos a seguir en la síntesis de OMM y los distintos materiales que se pueden obtener.

Concepto de "Templating"

Templating proviene del inglés Template: Plantilla o patrón. La propia palabra explica con bastante claridad el concepto, consistente en emplear una plantilla orgánica o inorgánica como patrón sobre el que crear nuestro material ordenado mesoporoso.

El origen de estas plantillas y las condiciones en las que se obtienen, definen los diferentes tipos de mecanismo de síntesis de los materiales mesoporosos ordenados.

Surfactantes: Formación de micelas y de cristales líquidos

Los surfactantes son moléculas anfifílicas, es decir: presentan uno o más dominios hidrofóbicos y uno o más dominios hidrofílicos. En un estado de baja concentración estos compuestos se encuentran solubilizados en el medio, sin presentar interacción entre ellos. Al aumentar su concentración en un medio polar, cada parte de la molécula comienza a interactuar buscando formas más estables en la nueva condición más concentrada: las secciones hidrofóbicas se repliegan entre sí solubilizándose mutuamente, y dejando expuestas a las secciones hidrofílicas. Esta nueva configuración se denomina micela y la concentración a la cual comienzan a aparecer se conoce como concentración micelar crítica (Cmc). A medida que la concentración se incrementa, estas micelas pueden comenzar a interactuar entre sí dando lugar a uno o más arreglos regulares, conocidos como cristales líquidos.

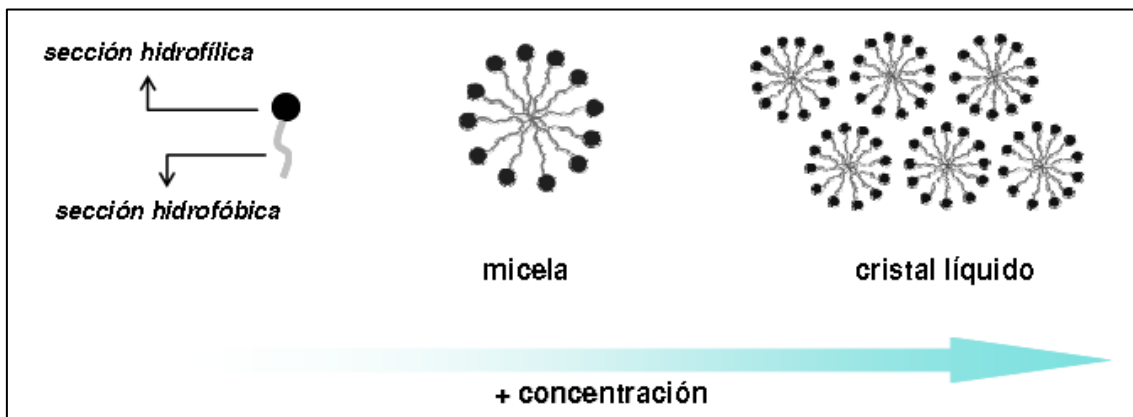


Figura 3.9: Formación de las micelas y cristales líquidos a partir de las moléculas de surfactante. [8]

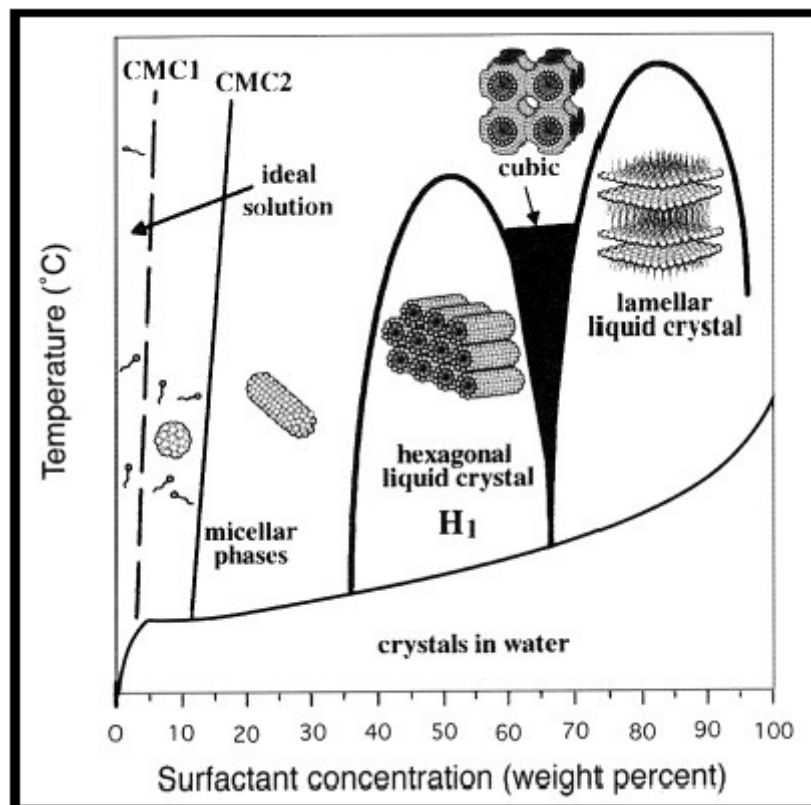


Figura 3.10: Ejemplo de diagrama de fases del surfactante CTAB; Concentración frente a estructura micelar. [8]

3.2.3. Surfactantes iónicos en la producción de OMMs

“Liquid cristal templating”

El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas se designa como “liquid-crystal templating”. El término “template” se asocia con el cristal líquido porque éste determinará la mesoestructura del material ordenado resultante. Dependiendo de las condiciones de síntesis, se puede obtener una estructura hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), como se representa en la figura 3.10. Una vez obtenidos estas estructuras de cristales líquidos, serán empleados como plantillas que dirigirán el crecimiento de las mesoestructuras, al tener lugar la migración y polimerización de las especies (generalmente síliceas) alrededor de la estructura de cristal líquido.

En el segundo mecanismo propuesto, la presencia de especies inorgánicas en la mezcla de síntesis inicia la formación de la fase cristal líquido y facilita la propia formación de las mesoestructuras inorgánicas.

En general, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden estar implicados dos mecanismos:

- 1) Cuando la concentración del surfactante es suficientemente elevada, la fase cristal líquido se forma sin requerir la presencia del precursor inorgánico. Éste es descrito como mecanismo “True Liquid-Crystal Templating”.
- 2) Cuando la concentración del surfactante es insuficiente, la formación de la fase cristal líquido puede ser promovida por un precursor inorgánico. En este caso, el mecanismo es de tipo “Cooperative Self-Assembly”.

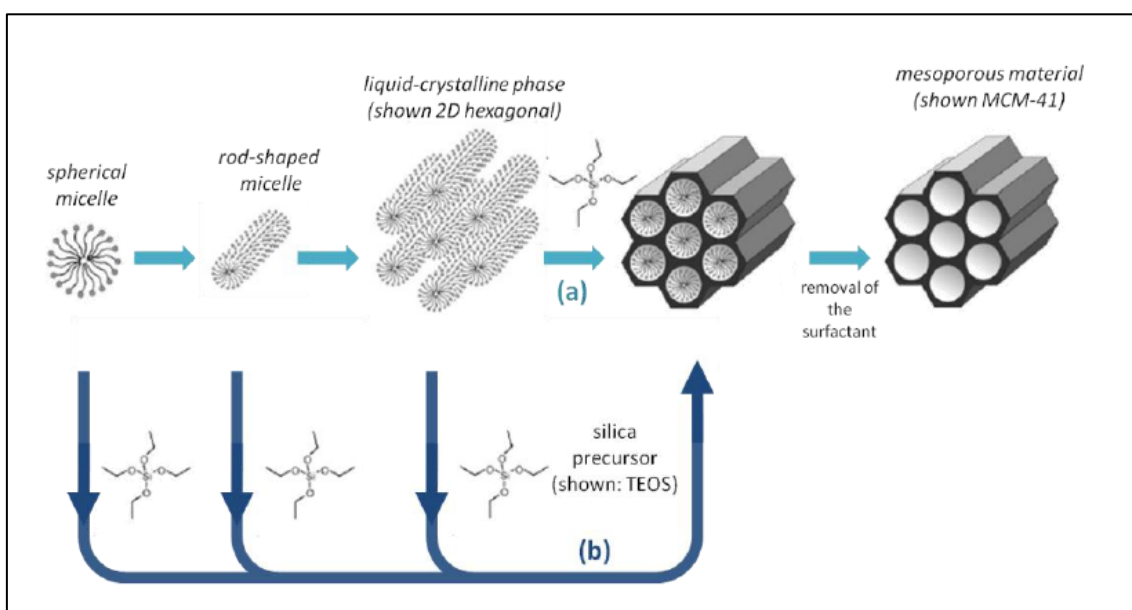


Figura 3.11: Mecanismos de “True Liquid-Crystal Templating” (a) y “Cooperative Self-Assembly” (b). [10]

No obstante, estas estructuras sólo pueden obtenerse cuando el surfactante y el precursor inorgánico interaccionan entre sí. La interacción entre ellos se consigue mediante la diferencia de carga entre las especies inorgánicas y el surfactante, por lo que se requiere que dicho surfactante sea de tipo iónico.

Dentro de esta categoría de surfactantes entrarían los surfactantes más clásicos, siendo los surfactantes más empleados generalmente sales cuaternarias de amonio, como el CTAB y el TTAB. De hecho, los primeros surfactantes empleados en la preparación de OMMs eran surfactantes catiónicos de este tipo, concretamente del tipo bromuro de trimetil-alkil-amonio (C_n -TAB) o cloruro de trimetil-alkil-amonio (C_n -TAC), tenían la ventaja de que se podía controlar el tamaño de poro simplemente alargando o acortando la cadena alquílica $-n$. También han sido empleados los surfactantes tipo gemini, así como sulfatos, sulfonatos, fosfatos, y ácidos carboxílicos de cadena larga en la síntesis de OMMs como el MCM-41, el MCM-50 y otros. [9]

Tipo de surfactante	Estructura
Sales de alquil amonio cuaternarias	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N}^+(\text{R})_3 \text{Br}^-$
Surfactantes Gemini	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N}^+(\text{R})_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N}^+(\text{R})_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
Surfactantes aniónicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---A B}$ <p> $\text{A} = \text{COO}^-, \text{OSO}_3^-, \text{SO}_3^-$ $\text{B} = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ </p>

Figura 3.12: Tipos de surfactantes iónicos más comunes empleados en la síntesis de OMMs [8]

3.2.4. Surfactantes no iónicos en la producción de OMMs

Este método es relativamente nuevo y muestra una gran flexibilidad a la hora de ajustar las condiciones de síntesis y la mesoestructura de las plantillas de cristal líquido. Dentro de los surfactantes no iónicos utilizados en la síntesis de materiales mesoestructurados ordenados, los más comunes son copolímeros de bloque anfifílicos, óxidos de etileno oligoméricos de cadena alquílica, óxidos de etileno oligoméricos de alquil-fenol y ésteres de sorbitan.

De todos ellos, los copolímeros tribloque EOnPOMeOn son considerados los surfactantes no iónicos más importantes para la formación de las mesoestructuras. Una ventaja importante de estos copolímeros frente a los surfactantes moleculares es la posibilidad de modificar el balance hidrofilia-hidrofobia (HLB, hydrophilic-lipophilic balance) modificando el grado de polimerización. Además, es posible modificar la química intrínseca de cada bloque. De esta manera, los copolímeros en bloque han conducido a una amplia variedad de nuevas mesoestructuras

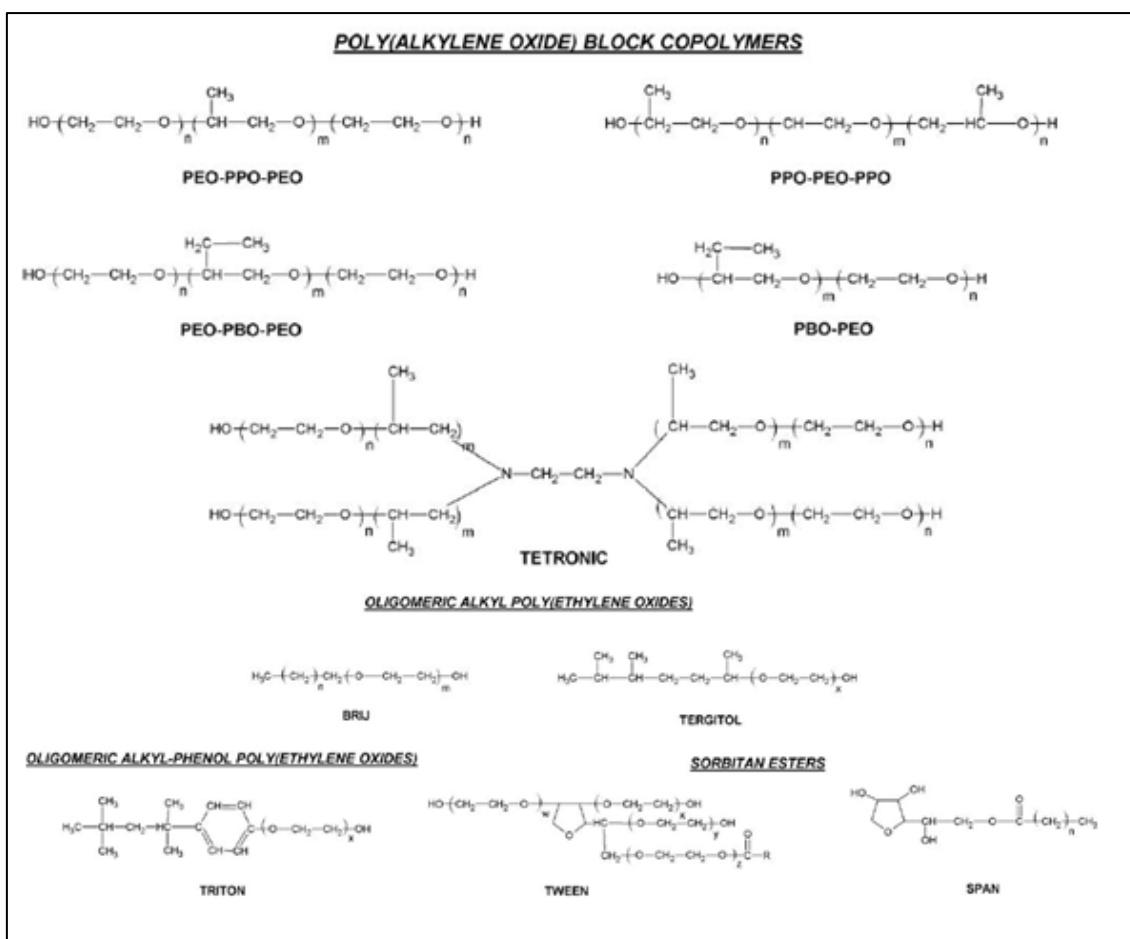


Figura 3.13: Ejemplos de copolímeros de bloque empleados como surfactantes no iónicos [10]

3.2.5. Precursores silíceos y eliminación de la plantilla de surfactante

El proceso en el cual se lleva a cabo la síntesis de las mesoestructuras inorgánicas ordenadas se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de tipo alcóxido metálico, $M(OR)_n$ Siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo.

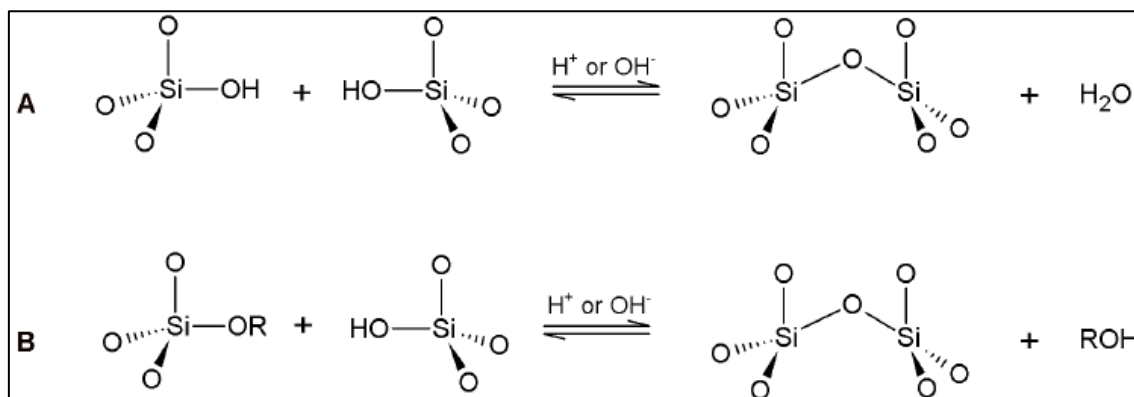


Figura 3.14: (A) condensación de moléculas de silanol y formación de siloxano. (B) condensación de moléculas de alcoxisilano y silanol para formar siloxano. [10]

Debido a su inmiscibilidad en agua, es frecuente la adición de un co-disolvente (alcohol) como agente homogeneizador. Sin embargo, el propio alcohol es generado como un subproducto durante la reacción de hidrólisis de los alcoxisilanos, por lo que es suficiente homogeneizar el sistema inicial de fases separadas para que no sea necesaria la adición del alcohol. [10]

Cuando se requiere que el proceso de hidrólisis ocurra de forma rápida y completa, es un ácido o una base la que actúa como catalizador del proceso. En ambos casos la reacción ocurre por ataque nucleófilo de un átomo de oxígeno de una molécula de agua al átomo de silicio. En una etapa posterior, las moléculas de silano hidrolizadas condensan y forman enlaces siloxano (ver figura arriba),

En el caso de las sílices mesoestructuradas ordenadas, tales como MCM-41, los precursores más ampliamente empleados son el tetrametoxisilano, (TMOS) y el tetraetoxisilano, (TEOS), aunque también se han empleado otros precursores como algunos silicatos de sodio. [10], [11], [13]

Eliminación de la plantilla surfactante

Una vez obtenido el material ordenado mesoporoso, la plantilla de surfactante ya no es necesaria y debe ser eliminada para crear la estructura porosa. Teniendo en cuenta que en algunos composites esta plantilla puede suponer hasta un 45-55% en peso, el procedimiento de eliminación de la plantilla es un asunto de mucha importancia. Es más este paso puede modificar considerablemente las propiedades del producto final. A continuación explicaremos los métodos empleados comúnmente en la eliminación de la plantilla.

Calcinación

Es el método más común de los empleados en laboratorio para eliminar la plantilla. En este método los materiales sintetizados (con plantilla) son calentados bajo un flujo de nitrógeno, oxígeno o aire, eliminando de esta manera los compuestos orgánicos de la plantilla.

Normalmente la velocidad de calentamiento requerida es lenta, con rampas de temperatura de alrededor de 1°C/min, hasta alcanzar temperaturas del orden de los 550°C. Teniendo lugar a continuación un periodo de calentamiento a temperatura constante durante un período de 4 a 8 horas.

Por otra parte, la calcinación de composites que contengan cantidades elevadas de compuestos de carbono, puede generar la formación de depósitos de carbón o coque en los poros del material.

Generalmente cuando las plantillas son eliminadas por calcinación, se pueden observar algunos rasgos característicos. La estructura puede contraerse y la estructura ordenada mesoporosa puede verse afectada seriamente. [12]

Extracción con disolventes

Un método alternativo empleado en la eliminación del surfactante, está basado en la extracción de la plantilla orgánica con disolventes. Esto puede hacerse mediante extracción líquida, tratamiento ácido, tratamiento con plasma de oxígeno o extracción con fluidos supercríticos.

Por ejemplo, las muestras recién preparadas de MCM-41 una vez secas son tratadas, generalmente, con disoluciones de ácidos, alcoholes, soluciones neutras, acetato de amonio, o mezclas de estos y las de SBA-15 con disoluciones ácidas de etanol a bajas temperaturas durante periodos de tiempo cortos.

La extracción proporciona una importante alternativa a la calcinación, especialmente en los casos de compuestos con baja estabilidad térmica. En cualquier caso la posibilidad de emplear la extracción en la eliminación de la plantilla, depende en gran medida de las interacciones entre la plantilla y los compuestos inorgánicos, mientras que la eficiencia de este método depende de un equilibrio entre el tiempo de extracción y la temperatura, así como de la composición y la concentración de la disolución empleada en la extracción.

Tratamiento con Ozono-UV

Recientemente Keene et al. [13] han desarrollado un nuevo método para eliminar la plantilla de surfactante en la síntesis del MCM-41 con ozono. El MCM-41 recién sintetizado es tratado con ozono obtenido mediante una lámpara de UV cuya longitud de onda, genera ozono a partir de oxígeno atmosférico.

La principal ventaja de este método sobre la calcinación, es que este método puede ser aplicado a baja temperatura en materiales ordenados mesoporosos térmicamente inestables y no necesita ningún tipo de disolvente.

3.2.6. Materiales mesoporosos ordenados no-silíceos

La figura 3.15 da una visión general de las diferentes rutas en la obtención de OMMS no silíceos. La mayoría de estas rutas implican el uso de especies orgánicas precursoras que permitan la formación de cristales líquidos, como surfactantes y copolímeros de bloque. Existen varias alternativas:

- 1) El OMMS se forma cooperativamente a partir de las especies presentes en la disolución, los cuales no forman cristales líquidos antes de mezclar los precursores (Surfactant/inorganic self assembly).
- 2) Una fase de cristal líquido, es empleada como precursor e infiltrada con una especie inorgánica (True liquid crystal templating, TLCT)
- 3) Existen otras rutas (nanocasting), que emplean estructuras silíceas mesoporosas como molde/plantilla para otros materiales, como metales o carbohidratos. Estos últimos, dan lugar a carbones mesoporosos ordenados después de someterlos a pirolisis (Nanocasting).

Las rutas 1 y 2 son comunes a las expuestas anteriormente para la síntesis de OMM con Si como base, mientras que la ruta 3 usa como molde un OMM silíceo para luego generar la copia “inversa” del mismo y obtener un carbón mesoporoso ordenado.

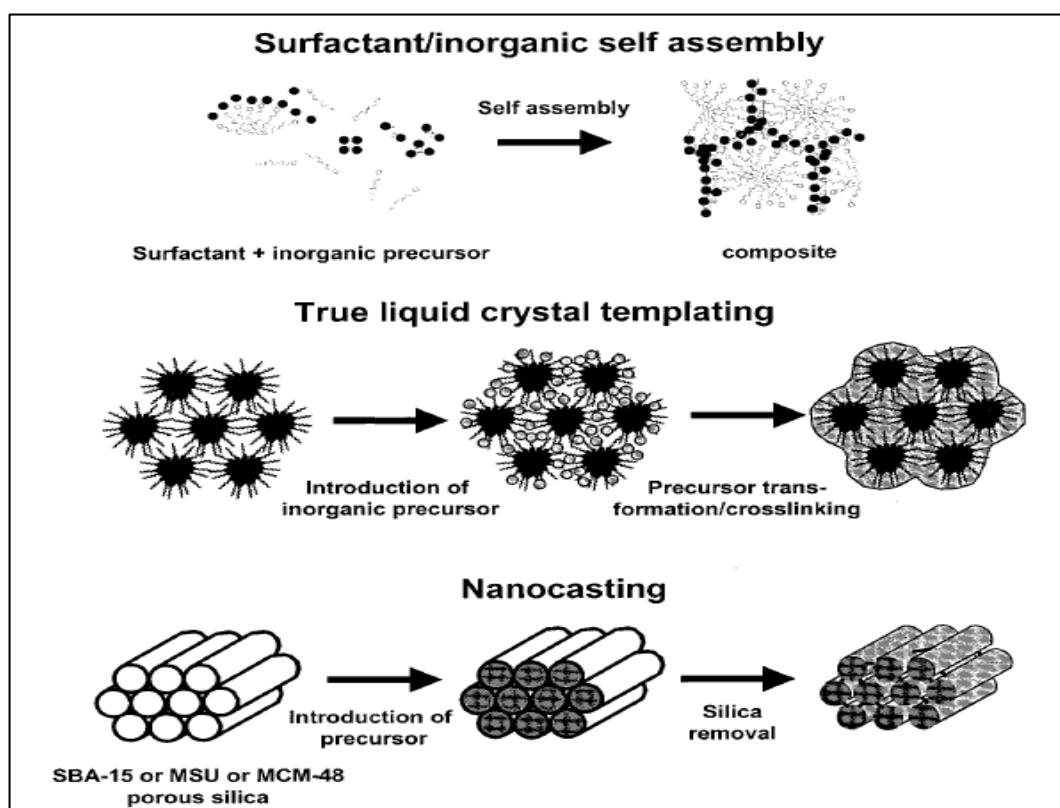


Figura 3.15: Rutas de obtención de OMMS no silíceos [12]

Algunas consideraciones generales, referentes a la selección de los precursores y las condiciones de síntesis, son válidas para todas las rutas de síntesis de OMMS no silíceos descritas anteriormente.

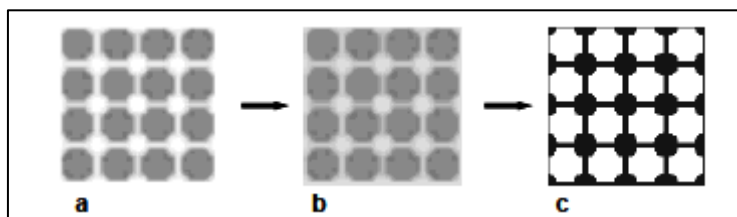
- (i) La naturaleza de las especies y el surfactante debe ser tal que las interacciones favorables entre ambas deben ser posibles. Esto quiere decir que una fuerte atracción de Coulomb (eléctrica) o unos fuertes enlaces por puentes de hidrógeno debe existir entre el precursor inorgánico y el surfactante. O que interacciones hidrofílicas/hidrofóbicas llevan a la formación de la mesoestructura. Si estas interacciones no son lo suficientemente fuertes, habrá una fuerte tendencia hacia la separación de fases, de manera que el surfactante permanecería en disolución y las especies inorgánicas precipitarían. Esta tendencia sería especialmente fuerte si las especies inorgánicas pueden formar una estructura cristalina estable. Esta es la razón por la que los materiales silíceos son escogidos normalmente para esto, ya que la tendencia del silicio a formar estructura de sílice amorfa, favorece fuertemente la formación de material mesoestructurado.
- (ii) Las especies inorgánicas deben tener tendencia a condensar en grandes redes en las condiciones de síntesis. De otra manera la estructura mesoporosa colapsaría después de eliminar la plantilla.
- (iii) La eliminación de la plantilla debe ser posible sin que se produzca un colapso de la estructura. El método más común para eliminar el surfactante es la calcinación. Sin embargo si la estructura no tiene estabilidad-redox, la calcinación conllevará una reducción/reoxidación, por que en principio el oxígeno no tendrá acceso a los poros y las cadenas de carbono actúan como reductores. Sin embargo tan pronto como los poros están libres, el oxígeno puede penetrar y tiene lugar la reoxidación. Esto provocaría que la mayor parte de las mesoestructuras perdiesen su integridad estructural durante estos ciclos. Esto puede ser evitado eliminando el surfactante con métodos de extracción.
- (iv) Si se emplean materiales mesoporosos a altas temperaturas, incluso con estructuras con buena estabilidad-redox, pueden surgir problemas, si tiene lugar una cristalización inducida térmicamente en las paredes de la estructura porosa. Todos los materiales ordenados porosos tienen estructuras de pared amorfas o como mucho partículas nano cristalinas embebidas en una matriz amorfa. La presencia de mesoestructura y la cristalización de las paredes no es compatible porque la materia cristalina no se adapta al tipo de curvatura presente en la mesoestructura. Por tanto en el momento que esto ocurre la estructura porosa colapsa.

3.2.7. Carbones ordenados mesoporosos

Dentro de los OMMs no silíceos, comenzó a pensarse crecientemente en los carbones ordenados mesoporosos debido a sus posibilidades, por ejemplo almacenaje de hidrógeno, soporte para catalizadores, eliminación de metales pesados en aguas contaminadas en aguas residuales, adsorción de hidrocarburos, eliminación de contaminantes gaseosas para control de emisiones, etc.

Un método con el que se ha conseguido con éxito producir estos OMC's es el consistente en el empleo de materiales ordenados mesoporosos, silíceos o cristales coloidales, como plantillas en la preparación de otros materiales ordenados mesoporosos como óxidos inorgánicos, carbones, metales, polímeros, etc. Concretamente ha sido empleado con notable éxito en la obtención de carbones ordenados mesoporosos.

En este caso el proceso consiste en la creación de una plantilla "dura" mesoporosa para continuación infiltrar en sus poros un precursor orgánico del carbón. Una vez infiltrada, se somete a un proceso de calcinación en el que el precursor orgánico se carboniza. A continuación se elimina la plantilla y se obtiene un carbón ordenado mesoporoso que es una réplica exacta (inversa) del material mesoporoso original.



Figur 3.16: Ilustración esquemática del proceso de síntesis de un carbón ordenado mesoporoso; **a)** Plantilla ordenada mesoporosa silícea, **b)** Plantilla infiltrada con el precursor orgánico **c)** Una vez sometido a la calcinación y eliminada la plantilla queda un carbón ordenado mesoporoso que es una réplica invertida de la plantilla original.[16]

Empleando este método, [17] Publicaron la primera síntesis de un nuevo tipo de carbón ordenado mesoporoso, designado como CMK-1. Éste fue obtenido mediante la carbonización de sacarosa en el interior de los poros del MCM-48, una sílice ordenada mesoporosa de estructura cúbica. Al eliminar a continuación el molde silíceo, el CMK-1 obtenido fue sometido a análisis demostrando que se había obtenido una disposición de poros altamente ordenada. Sin embargo, el análisis indicaba también que el carbono CMK-1 sufrió una transformación en su simetría estructural con respecto al molde/plantilla de sílice.

Desde entonces, no hubo éxito en la obtención de carbones ordenados mesoporosos (OMC) que conservaran perfectamente la simetría estructural de sus /plantillas de sílice, hasta que en 1999 [17] investigaron en la obtención de un (OMC) empleando el SBA-15 como plantilla silíceo en lugar del MCM-48, siendo el resto del proceso prácticamente idéntico al empleado con el CMK-1. El carbón obtenido fue denominado CMK-3. Esta síntesis, fue el primer caso en el que el carbón mesoporoso obtenido conservó con éxito la simetría estructural de la plantilla de sílice. En este caso a diferencia de los anteriores, los análisis mostraron que el CMK-3 obtenido era una réplica exacta “en negativo” de la plantilla silíceo SBA-15 y que no sufrió transformaciones estructurales durante el proceso de eliminación de la plantilla.

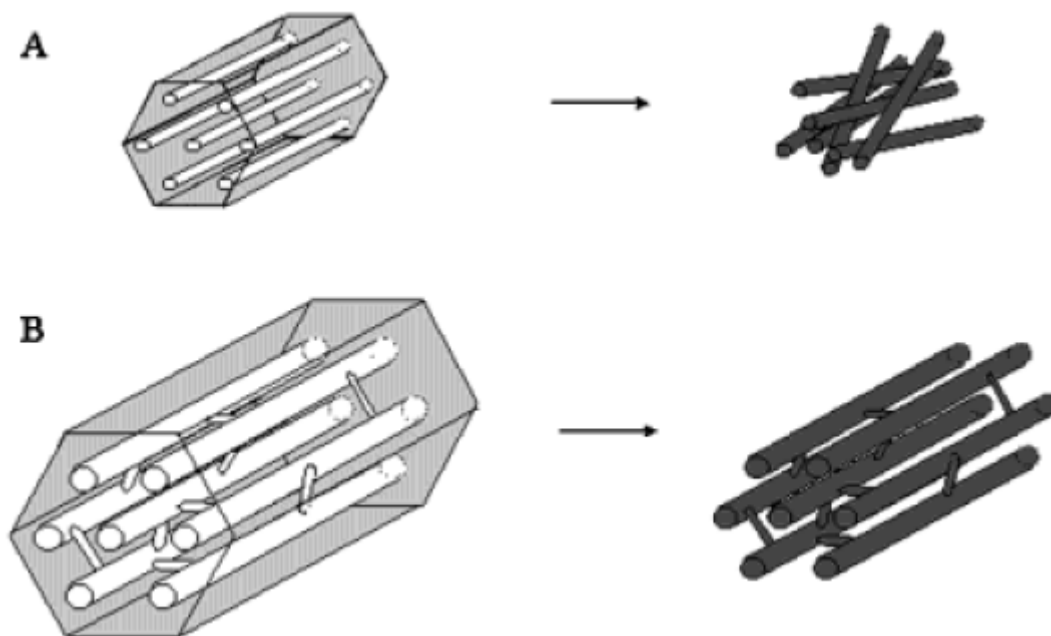


Figura 3.17: Diferencia entre los materiales ordenados mesoporos obtenidos a partir del MCM-48 (A) y a partir de SBA-15 (B). En el caso del SBA-15, el carbón obtenido, conserva la estructura original de la plantilla.

3.2.8. Activación del CMK-3

La activación de carbones tiene una larga historia en la química del carbón, pero su potencial como método de post-tratamiento de nuevos materiales nanoestructurados es muy reciente.

El carbón ordenado mesoporoso CMK-3, obtenido mediante la carbonización de una matriz de precursor orgánico sobre una plantilla de SBA-15, contienen microporos y mesoporos relativamente estrechos (3-4nm) con una superficie específica elevada, de alrededor de **1000 m²/g** [ref. tabla 5.3]

La inercia química de este material, así como su estabilidad térmica y química (en ambientes no oxidantes) le hace ideal para emplearlo como soporte de catalizadores, intercambiador de iones, supercondensadores, etc. Particularmente interesantes resultan las propiedades este material relativas a su capacidad de adsorción, de ahí el interés en estudiar los efectos de la modificación (activación) de cara a aumentar aún más sus cualidades.

La alteración de la estructura porosa mediante la activación química o física, resulta en un aumento del volumen de microporos, así como en el aumento de la superficie específica de mesoporos, dando lugar a una mayor capacidad de adsorción del carbón ordenado mesoporoso. Esta modificación del carbón ordenado mesoporoso es llevada a cabo mediante una activación post-síntesis.

Se han estudiado estas modificaciones post-síntesis y sus efectos en las propiedades estructurales y de adsorción del carbón ordenado mesoporoso CMK-3. [23], [25], [26] Como consecuencia de estas modificaciones la superficie específica, volumen, tamaño de poro y capacidad de adsorción aumentan notablemente con la activación, ya sea esta térmica, con vapor, con CO₂, H₂, H₂O₂ o con HNO₃. [26]

Los estudios anteriores llegan a la conclusión de que los cambios en la estructura porosa tienen lugar debido a la formación, expansión y unificación de los microporos que tiene lugar en la eliminación de carbón y fragmentos de hidrocarburos más reactivos de la red durante la activación post-síntesis.

En nuestro caso, se escogió la activación con CO₂ debido a que de acuerdo a las experiencias de Kaisheng Xia et al. [25], la activación es uno de los medios más simples y efectivos de aumentar el volumen de microporos y la capacidad de adsorción del carbón mesoporoso, sin que se vea afectada su volumen de mesoporos, ni su superficie específica, viéndose estas de hecho también incrementadas.

Los mesoporosos se forman prácticamente en su totalidad durante la síntesis del carbón ordenado mesoporoso. Esta mesoporosidad es controlable modificando la plantilla, cambiando el precursor orgánico o la cantidad de precursor orgánico

infiltrado, mientras que la microporosidad es controlable durante el proceso de activación, mediante el control de las variables de temperatura y tiempo de activación.

Para la activación con CO₂ se escogieron temperaturas de 800, 850, 900 y 950 °C para determinar la temperatura de activación óptima. Se escogió este rango porque de acuerdo al trabajo de Kaisheng Xia et al. [24], el rango más apropiado de activación se encuentra entre los 800 y los 1000°C.

El tiempo de activación que se consideró fue de dos horas porque de acuerdo a lo estudiado por Kaisheng Xia et al. [24] de entre todos los tiempos de activación ensayados, fue el que consiguió una mejor relación entre las capacidad de adsorción y la superficie específica del carbón frente a las pérdidas por quemado.

3.2.9. Aplicaciones de los OMcs

Los carbones activados mesoporosos debido a su elevada superficie y su distribución de tamaño de poros regular, hacen que las posibles aplicaciones de los mismos sean amplias y variadas.

Almacenamiento energético:

Esta aplicación incluye desde el empleo de carbones ordenados mesoporosos en la fabricación de supercondensadores eléctricos, como el almacenamiento físico de combustibles como por ejemplo hidrógeno.

Esto último es de gran importancia, debido al creciente interés por el desarrollo de tecnologías no contaminantes basadas en el empleo del hidrógeno como combustible frente a los combustibles fósiles procedentes de fuentes no renovables y a los inconvenientes que supone almacenar grandes cantidades de hidrógeno de manera convencional.

Procesos catalíticos:

Esto incluye el empleo de los mismos carbones ordenados mesoporosos como catalizador o como soporte para catalizadores.

En ambos casos, su potencial es prometedor, debido a que la combinación de su elevada superficie activa y su estructura regular permite una mayor eficiencia del catalizador.

Existen muchas publicaciones sobre el estudio del empleo de OMC's como soporte para catalizadores, sobre todo para reacciones en fase gaseosa.

Por ejemplo se está estudiando su uso en hidrodeshidrosulfurización del gas natural, [18] como soporte de catalizadores en procesos de hidrogenación [19]. También se está estudiando el empleo de estos materiales en la deshidrogenación de propano a propileno [20].

Las propiedades de estos materiales abren un amplio abanico de posibilidades aún por explorar.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES

3.3.1. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. En el caso de gases, la concentración viene dada como fracción molar o presión parcial, y la concentración de adsorbato sobre el sólido como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original.

Como regla general, los vapores y gases se adsorben más fácilmente cuanto mayor es su peso molecular y menor su presión de vapor. Además, todos los sistemas presentan una disminución de la cantidad adsorbida al aumentar la temperatura por tratarse de procesos exotérmicos, y al disminuir la presión porque se ve reducida la fuerza impulsora de transferencia de materia.

Tipos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción permiten cuantificar el proceso de adsorción. El análisis de dichas isotermas permite estimar áreas superficiales, el volumen de poros y obtener información sobre los fundamentos del proceso de adsorción.

Aquí se muestran los seis principales tipos de isotermas obtenidos en los experimentos de adsorción según la IUPAC.

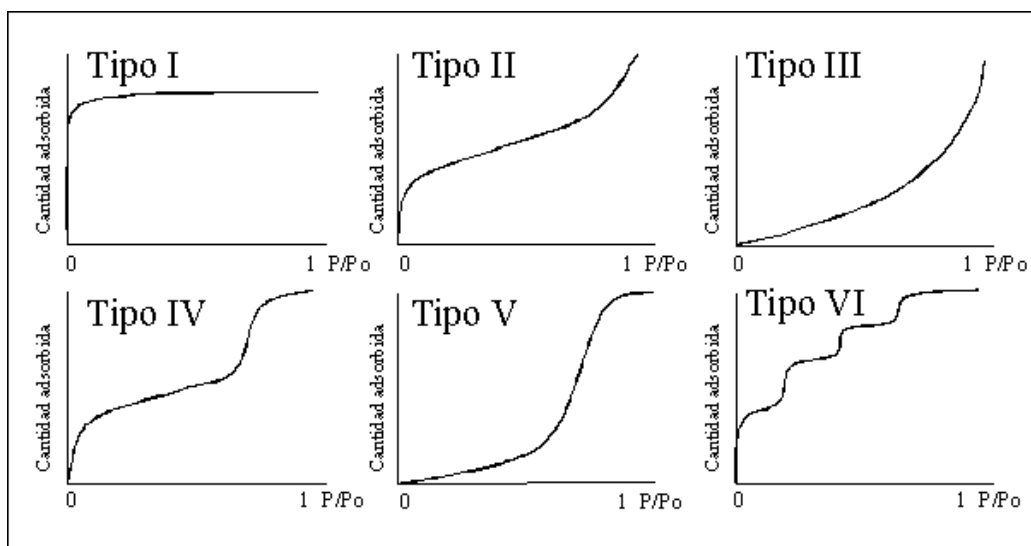


Figura 3.18: Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

Isotermas Tipo I

Son características de sólidos microporosos en los que el llenado de los microporos ocurre de forma significativa a bajas presiones parciales ($P/P_0 < 0.1$), completándose el proceso de adsorción cuando el valor de P/P_0 es aproximadamente 0.5. Un ejemplo de isoterma Tipo I es la adsorción de N_2 sobre carbón microporoso a 77 K y bajas presiones.

Isotermas Tipo II

Describen generalmente la adsorción física de gases en sólidos no porosos, en la que para valores altos de P/P_0 tiene lugar la adsorción multicapa.

Isotermas Tipo III

Son convexas hacia el eje de abscisas, apareciendo habitualmente cuando la interacción gas-sólido es débil. Son características de sólidos no porosos o microporosos.

Isotermas Tipo IV

En ellas se puede observar una curva de histéresis, cuya forma varía de un sistema de adsorción a otro. Estas curvas están asociadas a sólidos mesoporosos, en los que se produce condensación capilar.

Isotermas Tipo V

Al igual que las isotermas Tipo III, son convexas hacia el eje de abscisas, apareciendo cuando la interacción gas-sólido es débil. Son comunes para sólidos microporosos o mesoporosos.

Isotermas Tipo VI

Representan la formación de sucesivas capas monomoleculares. Este tipo de isotermas aparece para sólidos muy homogéneos y con superficies no porosas. La altura de cada uno de los escalones que se observan en este tipo de isotermas representaría la capacidad de una monocapa.

Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan favorables, debido a que puede obtenerse una carga elevada del sólido para una baja concentración en el fluido. El caso límite es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos. La isoterma cóncava hacia arriba se considera desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas y a que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho.

3.3.2. Superficie BET

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) es uno de los métodos comúnmente utilizados para la determinación de la superficie específica de sólidos porosos. Se aplica a los datos obtenidos en la isoterma de N_2 a 77K y permite una primera caracterización de sólidos porosos a partir del cálculo de la capacidad de adsorción en la monocapa, nm :

$$\frac{P}{w(P_0 - P)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde P_0 es la presión de saturación (Pa), P es la presión parcial de N_2 (Pa), W es la cantidad de N_2 adsorbida para cada presión relativa P/P_0 (gramos/gramos de adsorbente), W_m es la capacidad de adsorción de la monocapa (gramos/gramos de adsorbente) y c es la constante de la Ecuación de BET, la cual está relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera monocapa.

La ecuación BET utiliza este valor para dar una estimación de la superficie, S_{BET}

$$S_{BET} = \frac{W_m}{PM_s} \cdot N_A \cdot a_m$$

Donde PM_s es el peso molecular del adsorbato (g/mol), N_A es el número de Avogadro (moléculas/mol), a_m es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa (nm^2). Para el N_2 , $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$

3.3.3. Volumen de poros

Volumen total de poros

El volumen total de poros (cm^3/g), se obtiene a partir del volumen adsorbido de N_2 a presión relativa próxima a 1. Se considera que tiene en cuenta toda la porosidad del sólido y se calcula a partir del volumen de N_2 gas, en condiciones estándar, y que el equilibrio en el interior del sólido se establece con el N_2 en estado líquido a -196°C , con una densidad de $0,808 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

Volumen total de microporos ($d < 2 \text{ nm}$, V_{N_2})

El cálculo del volumen de microporos se obtuvo aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a la isoterma de N_2 . Esta ecuación se basa en la Teoría sobre el Llenado del Volumen de Microporos (TVFM) desarrollada por Dubinin en la que se indica que la adsorción en los microporos se produce mediante su llenado por condensación.

$$V_{Ads} = V_{Dr} \text{Exp}[-(A/(\beta \cdot E_{0_{Ads}}))^2]$$

Donde V_{Ads} es el volumen total de microporos (cm^3/g) para su cálculo se considera el valor de la densidad del N_2 a -196°C como $0,808 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, $E_{0_{Ads}}$ es la energía característica de la adsorción, la cual está relacionada con el diámetro medio de la distribución de microporos, (J/mol), β el coeficiente de afinidad, el cual es característico del adsorbato, para N_2 usualmente se toma un valor de $\beta = 0,33$ y, finalmente, un parámetro que se calcula como $A = R T \ln (p_0/p)$ con R la constante de los gases ideales ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$) y T la temperatura (K)

Volumen total de mesoporos ($2 < d_{poro} < 50 \text{ nm}$, V_{N_2})

El cálculo del volumen de mesoporos se obtuvo como la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos.

3.3.4. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Es una técnica de caracterización química y estructural de sólidos. La muestra difracta los rayos X en direcciones e intensidades determinadas, características de cada sustancia. Estos datos están recogidos en bases de datos del *"Joint Committee on Powder Diffraction Standard"*.

Una vez realizados los análisis con esta técnica, los resultados se cotejan con la base de datos y comparando las informaciones se deduce el compuesto y/o su estructura.

3.3.5. XRD de bajo ángulo: Estructura ordenada de los materiales

XRD bajo ángulo (SAXD) es un método eficaz y económico para el análisis de materiales nanoestructurados. SAXS proporciona información sobre los tamaños de partículas y distribuciones de tamaños desde 1 hasta 100 nm. Puede ayudar a científicos e ingenieros de materiales a comprender y mejorar las propiedades de estos materiales.

Los datos del SAXS consisten en una curva en la que se representa la intensidad de incidencia frente al ángulo de incidencia, estos datos son tomados por dos detectores bidimensionales. Pueden mostrar características anisotrópicas de muestras como polímeros, fibras, materiales compuestos por varias capas, cristales, biomateriales, etc.

La distribución de intensidad de incidencia contiene información sobre el tamaño de partícula, distribución de tamaños, orientación, etc. Tipos de muestras analizables por esta técnica son por ejemplo: Polímeros, fibras, detergentes, surfactantes, lípidos, membranas, cristales líquidos, catalizadores, cerámicas, vidrios, etc.

3.3.6. Adsorción en lecho fijo

En el proceso de adsorción en lecho fijo, las partículas de adsorbente se colocan en un lecho soportado sobre una matriz o placa perforada. La alimentación gaseosa circula a través del lecho. Es preferible que circule en sentido descendente, debido a que el flujo ascendente a velocidades elevadas puede dar lugar a la fluidización del lecho, lo que provocaría colisiones de las partículas con la correspondiente formación de finos. Cuando el lecho se satura, o la concentración de soluto en el gas de salida alcanza un cierto valor, o bien pasa un tiempo previamente establecido, se detiene la adsorción y se procede a la regeneración del lecho, es decir, la desorción. Para llevar a cabo esta regeneración, se aplica una corriente de gas en dirección contraria a la corriente de alimentación. Esta desorción puede favorecerse mediante catalizadores o mediante calor.

Fundamentos de adsorción en lecho fijo. Curvas de ruptura

En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y con la posición en el lecho. Al principio la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con adsorbente fresco, pero pasado un tiempo determinado el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado, y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada.

En la Figura se puede observar la evolución de la concentración de soluto en el efluente y el desplazamiento de la zona de adsorción a lo largo del lecho. Supongamos que se parte de una corriente de fluido con una concentración inicial C_0 que se hace pasar a través de un lecho de adsorbente que al principio está libre de adsorbato. El sólido fresco entra en contacto con la disolución entrante, adsorbiendo al principio el soluto rápida y efectivamente. Mientras continúa fluyendo la disolución, el sólido que se encuentra a la entrada del lecho se satura, y la zona de adsorción se mueve hacia abajo. Después de cierto tiempo, en b , aproximadamente la mitad del lecho está saturado con soluto, pero la concentración del efluente es aún básicamente cero. En c , la parte inferior de la zona de adsorción ha alcanzado el fondo del lecho y la concentración del soluto en el efluente ha aumentado bruscamente hasta un valor apreciable C_c por primera vez. Se dice que el sistema ha alcanzado el punto de ruptura. Ahora la concentración de soluto en el efluente aumenta con rapidez hasta que en d ha alcanzado básicamente el valor final C_0 .

La parte de curva de concentración del efluente entre las posiciones c y d se conoce como curva de ruptura. Si el flujo de gas continúa, se produce poca adsorción

adicional, ya que el lecho está completamente en equilibrio con la alimentación, es decir, está saturado.

El tiempo de ruptura del lecho variará dependiendo de las condiciones de operación. En concreto el tiempo de ruptura decrece al decrecer la altura del lecho, al aumentar el tamaño de partícula del adsorbente, al incrementarse el flujo de fluido a través del lecho y al crecer el contenido inicial de soluto de la alimentación.

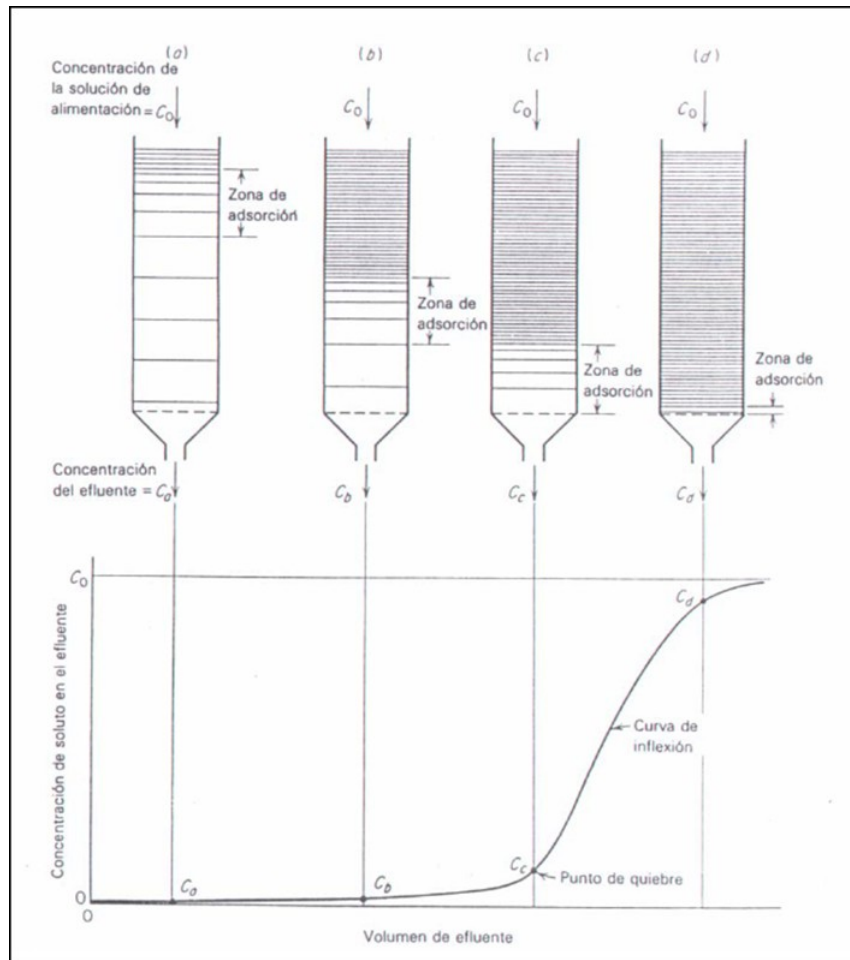


Figura 3.19: Curva de saturación de un lecho fijo.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis del CMK-3

La síntesis del CMK-3 fue llevada a cabo empleando Sílice SBA-15 como plantilla y sacarosa como la fuente de carbono siguiendo el método publicado por Shinae Jun y colaboradores.[21]

Se prepararon muestras de SBA-15 empleando copolímero tribloque, EO20-PO70EO20 (Pluronic P123, BASF), como surfactante y tetraetil-ortosilicato (TEOS) como la fuente de sílice.

4.1.1. Preparación del SBA-15

La relación de mezcla fue: 10g de P123: 0.10mol TEOS: 0.60mol HCl: 20mol H₂O

Se añadieron 1.1g de TEOS a 19 ml de HCl 1.6M en los que había disueltos 0.5g de P123 a 35°C. La mezcla fue agitada con placa hasta que la disolución del TEOS fue completa. Una vez disuelto la mezcla fue introducida en una mufla durante 24 horas a 35°C y después durante 6 horas a 100°C. El producto resultante fue filtrado, secado sin lavarlo y calcinado a 550°C en un reactor de cuarzo tubular calentado por un horno.

4.1.2. Preparación del CMK-3 a partir de SBA-15

1g de SBA-15 calcinado fue añadido a una disolución obtenida mediante la disolución de 1.25g de sacarosa y 0.14g de H₂SO₄ en 5g de H₂O. La mezcla resultante fue situada en un horno de secado durante 6 horas a 100°C y a continuación durante otras 6 horas a 160°C.

La carbonización fue completada mediante pirolisis en vacío a 900°C. Para eliminar la plantilla de sílice, SBA-15, el compuesto obtenido tras esta pirolisis, fue lavado dos veces con una disolución 1M de NaOH en 50%vol Etanol-50%volH₂O a 100°C

El producto, ya libre de restos de la plantilla de sílice fue filtrado, lavado con etanol y secado a 120°C.

4.1.3. Activación con CO₂

Una cantidad determinada de CMK-3 fue depositado sobre una navecilla de porcelana en el interior de un reactor tubular de cuarzo colocado en el interior de un horno bajo un flujo de nitrógeno de 100ml/min. El reactor fue purgado con nitrógeno durante 40-45 minutos. Una vez purgado se incrementó la temperatura a razón de 20°C/min, hasta alcanzar las temperaturas deseada. Estas temperaturas fueron de 800, 850, 900 y 950°C.

Después de alcanzada la temperatura deseada, se cerró el flujo de nitrógeno y se abrió el de CO₂ (100ml/min) para comenzar con la activación. La temperatura y el flujo de CO₂ se mantuvieron constantes durante 2h. Una vez pasado este tiempo de activación, se dejó enfriar la muestra en el mismo flujo de nitrógeno (100ml/min) hasta alcanzar la temperatura ambiente. La muestra se pesó antes y después de cada activación para calcular el rendimiento del proceso.

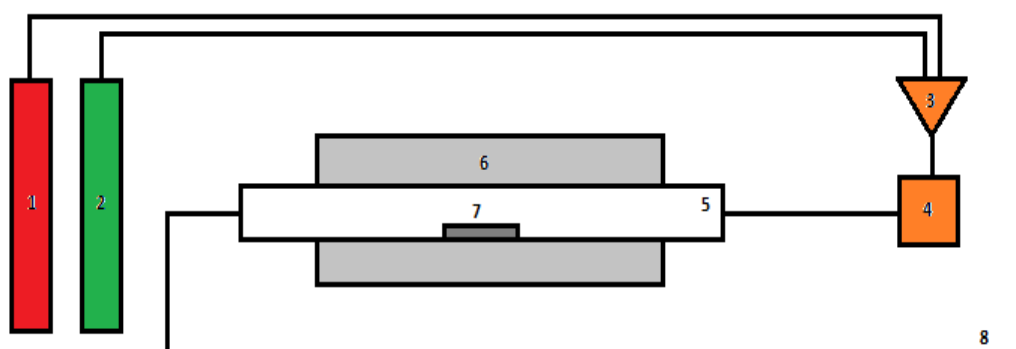


Figura 4.1: Esquema del sistema empleado para la síntesis y activación del SBA-15 y el CMK-3

- 1) Depósito y línea de N₂
- 2) Depósito y línea de CO₂
- 3) Válvula "T" su función es determinar qué gas N₂ o CO₂ es dirigido al reactor
- 4) Controlador de flujo de gas
- 5) Reactor horizontal de cuarzo
- 6) Horno horizontal eléctrico
- 7) Navecilla de porcelana donde se depositan las muestras
- 8) Línea de purga

4.2. Cálculo de la superficie BET y el volumen de poro

La porosidad de los materiales carbonosos se analizó mediante la adsorción física de N_2 en un aparato Micrometrics ASAP 2020. Para llevar a cabo el análisis, se toma una muestra de masa conocida y se introduce en una ampolla de vidrio especialmente diseñado esto. El siguiente paso a seguir consiste en la desgasificación, esto consiste en exponer la muestra a una temperatura de 150°C y vacío hasta que supera el test de desgasificación del aparato. En nuestro caso, para el ASAP 2000, implica que la presión en el interior de la ampolla se mantenga por debajo de $1\ \mu\text{m Hg}$ durante 1.5 minutos.

A continuación, se enfría la muestra a temperatura ambiente y se pesa para conocer el peso de la muestra desgasificada para someterla luego a análisis. El análisis consiste en la fisisorción de N_2 a -196°C . Las isothermas obtenidas de este análisis proporcionarían información sobre la porosidad de la muestra.

Primeramente la ampolla con la muestra es enfriada mediante baño de N_2 líquido a -196°C a continuación el instrumento recoge los datos de la adsorción de equilibrio para cada presión parcial de N_2 , y los almacena en un fichero en el ordenador

Como ya se comentó en la introducción, (poner referencia del apartado) mediante la aplicación de diferentes métodos y teorías a las isothermas de adsorción se obtuvieron los valores para las siguientes propiedades texturales: superficie específica BET, volumen total de poros (V_T) y volumen total de microporos ($d_{\text{poro}} < 2\ \text{nm}$, V_{N_2}).

4.3. Proceso experimental

4.3.1. Preparación de gasolinas

Las gasolinas empleadas en la instalación experimental de emisiones evaporativas son mezclas de compuestos modelo para simular la composición de gasolinas reales. Para determinar su composición se tomo como referencia el análisis realizado en el informe [3].

En dicho informe se analizo dos tipos de gasolinas; A y B: El tipo A es una gasolina estándar propia de climas cálidos, con una presión de vapor de 60KPa. El tipo B en cambio es una gasolina estándar para climas árticos con una presión de vapor de 70KPa. En el mismo informe además se analizaron dos tipos más de gasolinas resultantes de añadir al tipo A y tipo B un 10% de etanol (A10E y B10E).

Para realizar las mezclas empleadas en nuestro proyecto, se ha tomado un compuesto representativo de cada grupo o familia de hidrocarburos presentes en las gasolinas (alcanos lineales, hidrocarburos cíclicos y compuestos aromáticos) tomándose como concentración en la mezcla del compuesto, la concentración de todo el grupo en la gasolina de referencia. En nuestro caso los compuestos modelos son el Isopentano como modelo de hidrocarburos lineales, el ciclopentano como modelo de hidrocarburos cíclicos y el Tolueno, Etilbenceno y m-Xileno como modelos de hidrocarburos aromáticos. A estos compuestos hay que añadir el Etanol para el caso de las gasolinas con 10% de etanol.

Para nuestro proyecto fue preparada una mezcla A+B representativa de los tipos de gasolina A y B sin etanol, más una mezcla A+B10E representativa de las 2 gasolinas con 10% de etanol. Preparamos un volumen final de 300 mililitros para cada gasolina, utilizando la correspondiente proporción de cada compuesto modelo que la compone (Tabla 4.1).

La presión de vapor DVPE (Dry Vapour Pressure Equivalent), que se mide a 37,8 °C, de las gasolinas reales A+B y A+B10E es de 64.6 y 71.2 kPa [3] respectivamente mientras que las de nuestras mezclas de compuestos modelos es de 62 y 70 kPa, lo que demuestra la validez del uso de hidrocarburos representativos para cada fracción.

Tabla 4.1. Composición (%m/m) de cada familia de compuestos y su representante en los distintos combustibles.

Gasolina	A	B	A10E	B10E	A+B	A+B10E
Etanol	0,00	0,12	10,70	10,40	0,06	10,55
Isopentano	33,88	34,64	42,35	44,72	34,26	43,54
Ciclopentano	16,12	15,35	5,21	6,11	15,74	5,66
Tolueno	11,73	13,13	17,55	16,08	12,43	16,82
Etilbenceno	5,71	5,23	2,24	2,10	5,47	2,17
m-Xileno	32,62	31,57	21,94	20,58	32,10	21,26
Suma	100,06	100,04	99,99	99,99	100,05	99,99
Alcanos	33,88	34,64	42,35	44,72	34,26	43,54
Aromáticos	50,06	49,93	41,73	38,76	50,00	40,25
Cíclicos	16,12	15,35	5,21	6,11	15,74	5,66
Etanol	0,00	0,12	10,70	10,40	0,06	10,55

4.3.2. Descripción instalación experimental

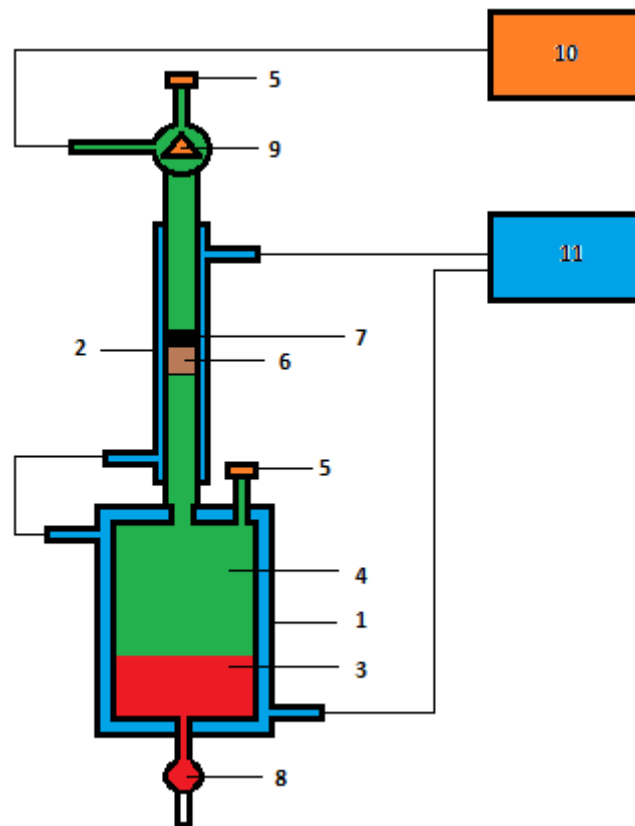


Figura 4.2: Diagrama esquemático de la instalación empleada para realizar los experimentos de emisiones evaporativas.

A continuación enumeraremos las partes de esta instalación.

1. Depósito isothermizado donde es almacenada la gasolina
2. Soporte isotérmico para el lecho de arena y carbón activado
3. Gasolina modelo
4. Fase vapor de la gasolina modelo
5. Septum a través de los que se toman las muestras para los ensayos
6. Soporte de arena que sirve de lecho al carbón activado
7. Carbón activado
8. Llave de purga de la gasolina del depósito
9. Válvula de circulación de aire para la desorción
10. Control de flujo de aire
11. Circuito de refrigeración para la isothermización del depósito de gasolina

4.3.3. Descripción del proceso

La realización de un ciclo completo de adsorción/desorción requiere varios pasos. Detallaremos a continuación cada uno de estos pasos:

1. En primer lugar llenamos el depósito con la gasolina modelo con la que vamos a trabajar.
2. Tomamos periódicamente muestras de la fase gaseosa del depósito a través del septum, para a continuación analizarlas en el cromatógrafo. Una vez que la composición de las muestras analizadas se mantiene estable, se considera que la mezcla ha alcanzado el equilibrio y se puede pasar al siguiente paso.
3. Una vez que la gasolina está en equilibrio se inicia la saturación del carbón activado. Para ello se coloca el carbón en el lecho y se conecta con el depósito. El lecho consiste en lana de vidrio sobre la que se deposita la masa de carbón activado que hayamos considerado para el experimento mezclado con arena hasta sumar dos gramos.
4. En esta etapa, una vez conectado el depósito al lecho de carbón mediremos el tiempo para ir tomando muestras cada 10 o 15 minutos. De esta manera podremos observar el tiempo transcurrido conforme el lecho se satura con los vapores de gasolina, hasta alcanzar el punto de ruptura.
5. Una vez saturado el carbón, se desconecta el lecho del depósito y se regenera mediante una corriente de aire durante dos horas.
6. Una vez regenerado el lecho de carbón se podrá proceder a la realización de más ciclos repitiendo los pasos mencionados anteriormente.

4.3.4. Análisis emisiones evaporativas

Para analizar la composición de los gases que se liberan de la gasolina se utiliza un cromatógrafo de gases Varian 3300. Se toma el volumen de muestra que se quiere analizar (100 μ l) con una microjeringuilla y se introduce en el inyector (200°C). El inyector trabaja en modo Split (1:50) para evitar la saturación de la columna y el detector. La muestra se transporta a través de la columna cromatográfica capilar (VF-5ms), de 30 metros de longitud y un diámetro de 0.25mm, mediante un gas portado He) con un flujo de 2 ml/min. He) con un flujo de 2 ml/min.

El programa de temperatura utilizado en la columna consta de 2 tramos. En primer lugar se mantiene la temperatura a 30°C durante 2 min para posteriormente calentar hasta los 200°C con una rampa de 20 °C/min. El detector utilizado es un detector de ionización en llama o FID y que trabaja a 250°C. La toma de datos se realiza mediante un ordenador conectado al cromatógrafo y que registra la variación de la señal (V) con el tiempo (s).

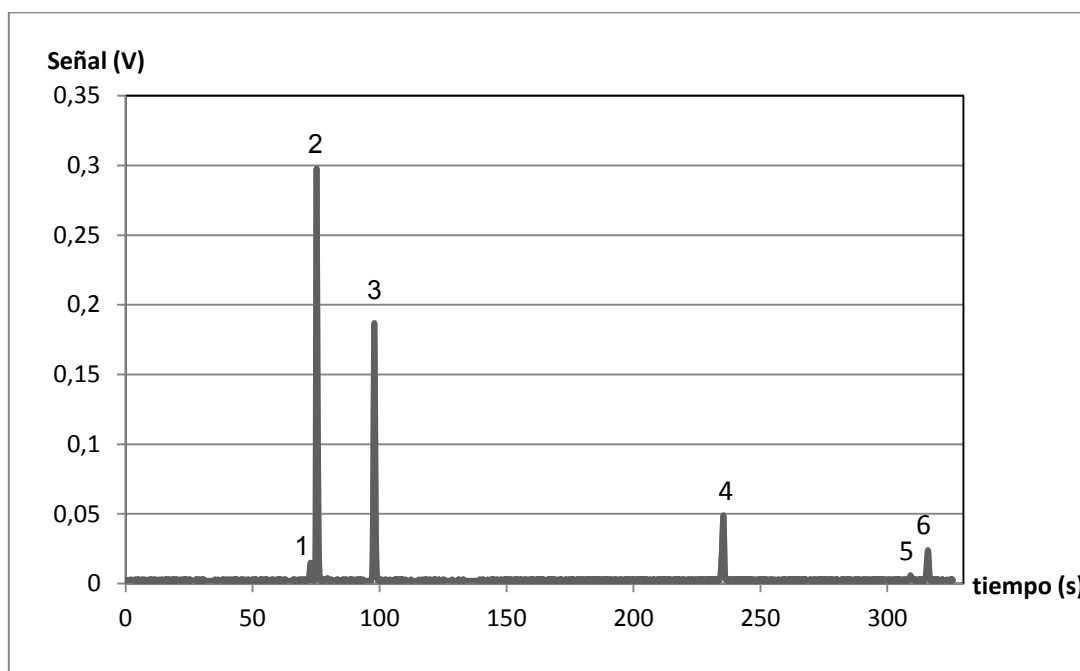


Figura 4.3: Ejemplo de cromatograma de una gasolina empleada en el estudio de emisiones evaporativas

El cromatograma de la figura 4.3 presenta seis picos que corresponden a los componentes modelo. Los primeros picos corresponden a los compuestos más volátiles. Las áreas de cada pico son proporcionales a la concentración de cada compuesto en la mezcla.

De forma cualitativa cada pico corresponde a:

- Pico 1 → Etanol
- Pico 2 → Isopentano
- Pico 3 → Ciclopentano
- Pico 4 → Tolueno
- Pico 5 → Etilbenceno
- Pico 6 → m-Xileno

El tiempo de cada análisis es de aproximadamente 5 minutos y medio, alcanzándose una temperatura final de unos 100 °C, que es cuando se detecta el último pico.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de los materiales de partida SBA-15 y CMK-3

5.1.1. Isotermas de adsorción de nitrógeno

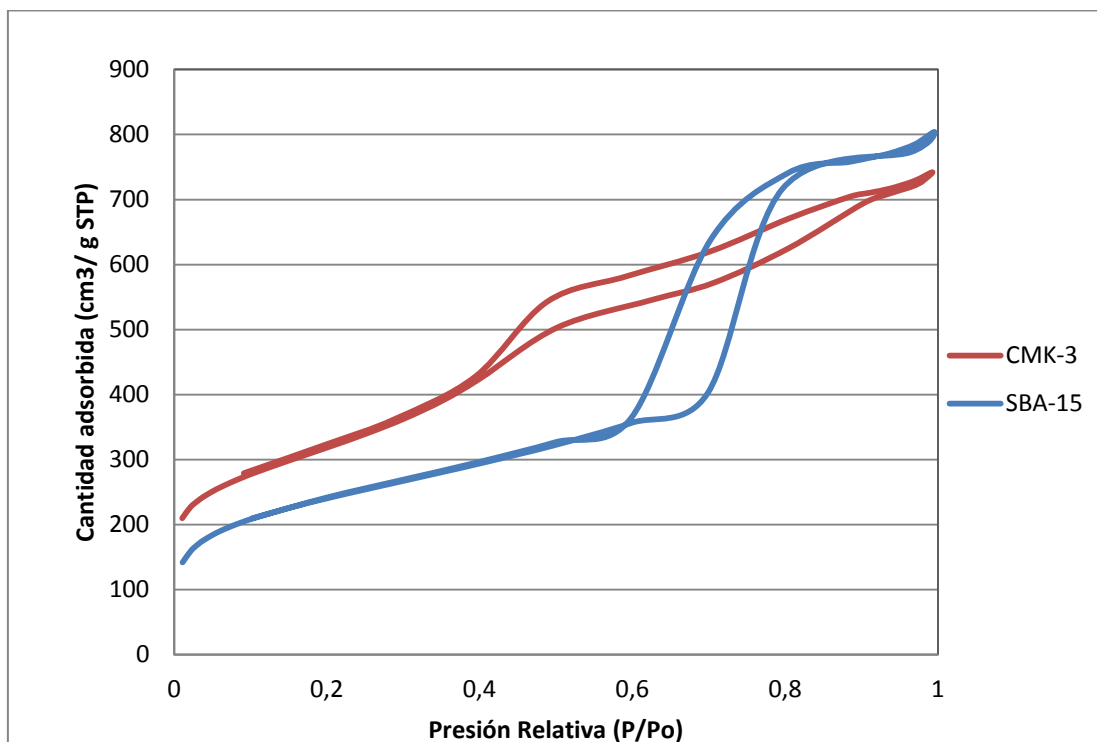


Figura 5.1: Isotermas de adsorción de N₂ del CMK-3 y el SBA-15

Las isotermas de adsorción de nitrógeno del SBA-15 y el CMK-3 son de tipo IV según la nomenclatura IUPAC y son características de los sólidos mesoporosos.

Estas curvas muestran una histéresis, que en el caso del SBA-15 comienza aproximadamente en la zona de $P/P_o = 0.6$, mientras que en el caso del CMK-3 comienza en la zona de $P/P_o = 0.45$ y es menos pronunciada. Esto se deba a la condensación en forma de multicapa del N₂. El hecho de que esta curva aparezca a menores presiones relativas en el caso del CMK-3, demuestra que el tamaño de sus poros, aunque dentro del rango de los mesoporos, es menor que en el SBA-15. El cambio de pendiente en la zona de bajas presiones relativas es un indicativo de la microporosidad del material. En esta gráfica podemos observar que la ordenada en el origen para el CMK-3 es mayor que para el SBA-15 aunque el valor no es muy alto por lo que se espera una leve microporosidad en el carbón.

5.1.2. Áreas BET

Tabla 5.1: Superficie específica y volúmenes de poro de SBA-15 y CMK-3

Carbones	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
SBA-15	793	1,24	1,16	0,08
CMK-3	999,3	1,48	1,15	0,33

El cuadro superior nos muestra la superficie BET, volumen de mesoporos, microporos y volumen total del CMK-3 frente al SBA-15.

Observando la tabla podemos comprobar que en el caso del CMK-3 se observa un ligero aumento del volumen total, en cambio el volumen mesoporoso es prácticamente idéntico, y el volumen de microporos es mucho mayor en el CMK-3 que en el SBA-15, dentro de valores iniciales no muy altos. La superficie BET ha aumentado considerablemente al pasar del SBA-15 al CMK-3, lo que lo convierte en un material más apto para aplicaciones de adsorción que la plantilla original de la que se parte.

5.1.3. Distribución BJH

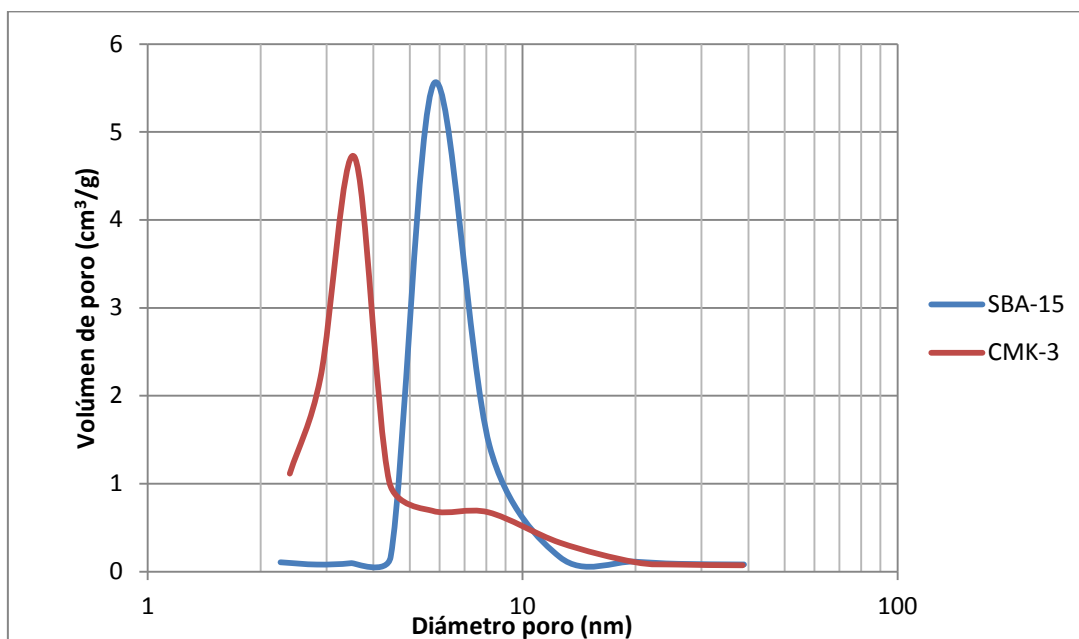


Figura 5.2: Distribución BJH del CMK-3 y el SBA-15

Se observa que en el caso del SBA-15, sólo existe un pico en la región de los 6nm que corresponde al diámetro de mesoporos medio de este material. En el caso del CMK-3 observamos un pico en la región de los 3-4 nm, bastante estrecho y marcado, cerca del límite entre microporosidad y mesoporosidad.

En este gráfico se corrobora lo observado anteriormente en las isothermas de N_2 respecto al tamaño de poro, siendo el tamaño medio de poro en el SBA-15 mayor que en el CMK-3. Esto tiene su lógica, ya que el CMK-3 no es sino un “negativo” de la estructura del SBA-15 y el espacio “vacío” del carbón corresponde a la estructura del SBA-15 y viceversa. La estructura del SBA-15 está formada por tubos cilíndricos huecos con diámetros de 6nm mientras que la obtención del CMK-3 supone “rellenar” esos espacios con carbono y destruir las paredes que formaba la plantilla de sílice.

La mesoporosidad el CMK-3 corresponde al grosor de las paredes de la plantilla y la separación que había entre tubos. Según lo observado en la distribución BJH esta distancia es de 3-4 nm. Estos datos concuerdan con lo observados por otros autores [25].

5.1.4. Patrones XRD bajo ángulo

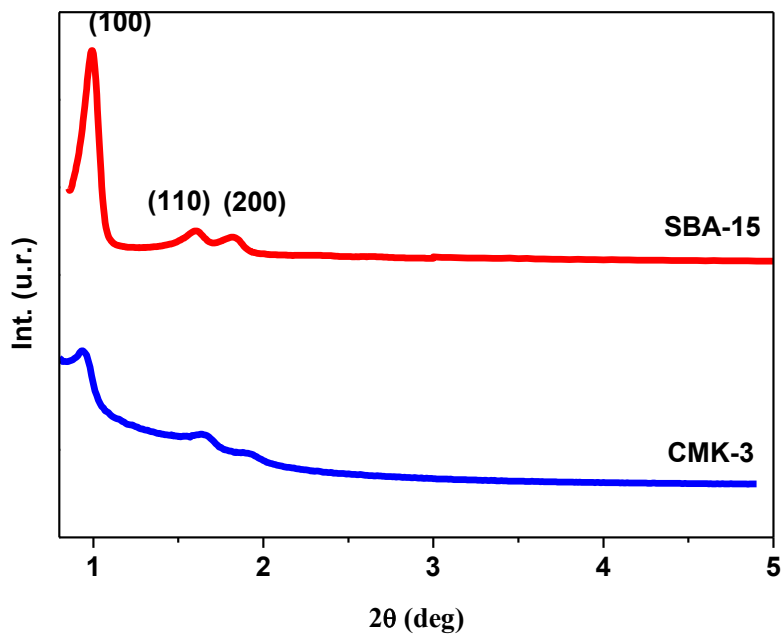


Figura 5.3: Análisis XRD del CMK-3 y el SBA-15

La figura 5.3 muestra los resultados de XRD a bajo ángulo para el CMK-3 y para la plantilla SBA-15. Tanto para el CMK-3 como para el SBA-15 se observan tres picos, que si bien son más definidos en el SBA-15, se observan perfectamente en el CMK-3. Estos picos de difracción corresponden a los planos (100), (110) y (200) característicos de estructuras hexagonales bi-dimensionales. El hecho de que a pesar de que sean perceptibles se vayan ensanchando y desplazándose ligeramente a ángulos mayores demuestra que se ha perdido algo de estructura mesoporosa ordenada.

5.2. Activación con CO₂ y caracterización de los carbones obtenidos

5.2.1. Rendimiento de proceso de activación

La siguiente tabla muestra la pérdida de carbón conforme aumenta la temperatura y el tiempo de activación:

Tabla 5.2: Pérdida de rendimiento conforme aumenta la temperatura de activación

Carbón-T ^a	T de act. (h)	Wo (g)	Wf (g)	Rto. (%)	Quemado(%)
CMK-3-800	2h.	3,05034	2,51937	82,6	17,4
CMK-3-850	2h.	2,51148	1,83667	73,1	26,9
CMK-3-900	2h.	2,52951	1,34591	53,2	46,8
CMK-3-950	2h.	4,09099	1,0207	24,9	75,1

5.2.2. Caracterización textural de las muestras activadas

A continuación se muestra el efecto que presenta la temperatura de activación sobre las características de los carbones activados obtenidos.

5.2.2.1. Superficie BET

En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de N₂: área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poros (V_T), el volumen de microporos (V_{N_2}) según ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) y el volumen no-microporoso (mesoporos + macroporos) (V_{meso}) calculado como la diferencia entre V_T y V_{N_2} .

Tabla 5.3: Tabla de superficie específica y volúmenes de los CMK-3 activados

Activación con CO ₂				
Carbones	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)
CMK-3	999,3	1,485	1,150	0,335
CMK-3-800	1054,5	1,261	0,878	0,383
CMK-3-850	1333,6	1,601	1,058	0,543
CMK-3-900	1689,7	2,036	1,342	0,694
CMK-3-950	2017,8	2,107	1,288	0,819

Observando la tabla podemos comprobar que la S_{BET} aumenta con la temperatura de activación, siendo a 950°C más del doble de la inicial. Este aumento es debido a que al incrementar la temperatura se produce un aumento considerable en el desarrollo de la

microporosidad, probablemente debido tanto a la formación de nuevos microporos como a la apertura de poros que estaban cerrados conforme aumenta la temperatura. El máximo V_{meso} se alcanza a los 900°C disminuyendo cuando alcanza los 950°C. Esto es debido al colapso de parte de la estructura mesoporosa.

Como contrapartida podríamos mencionar que aunque conforme aumenta la temperatura de activación, aumenta la S_{BET} y el volumen de poro, también aumenta a su vez, la pérdida de carbón activado conforme aumenta la temperatura y el tiempo de activación, debido a la pérdida de carbono que tiene lugar irremediablemente cuando parte del carbón reaccionan con el CO_2 .

5.2.2.2. Isotermas de adsorción de nitrógeno

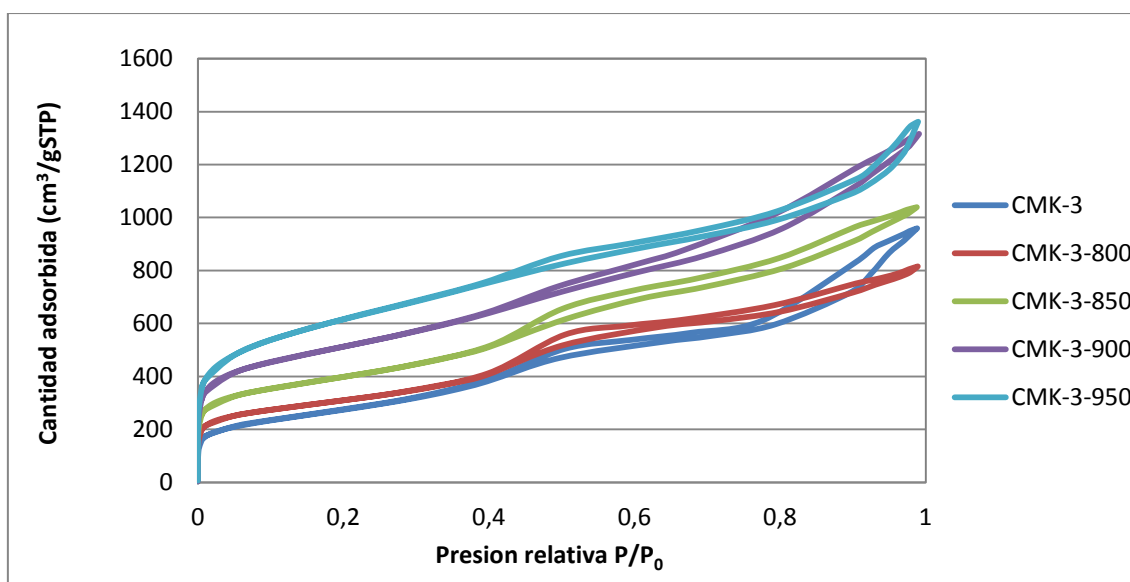


Figura 5.4: Isotermas de adsorción de N_2 de los carbones activados

En la figura 5.4, se pueden ver las distintas isotermas de adsorción de nitrógeno de los distintos CMKs activados con CO_2 . Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 son de tipo IV y presentan la histeresis característica de la condensación capilar en los mesoporos típicas de sólidos mesoporosos. Se observa que todas las isotermas de los carbones están por encima de la inicial del CMK-3 y han quedado prácticamente ordenadas de menor a mayor temperatura de activación.

La isoterma del CMK3- 800, a pesar de estar por encima de la del CMK-3, es muy similar, mientras que en cambio, la isoterma de CMK3-950 está muy por encima y prácticamente separada del resto. Esto concuerda con los resultados anteriores, en los que para este carbón la Superficie BET aumentaba con la temperatura de activación, llegando en el caso del CMK3-950 a duplicarla. La zona en la que aparece la curva de histéresis es prácticamente la misma en todos ellos, aproximadamente en la zona de $P/P_0 = 0.45$ lo que quiere decir que sus tamaños de poro principales en el rango de la mesoporosidad serán similares.

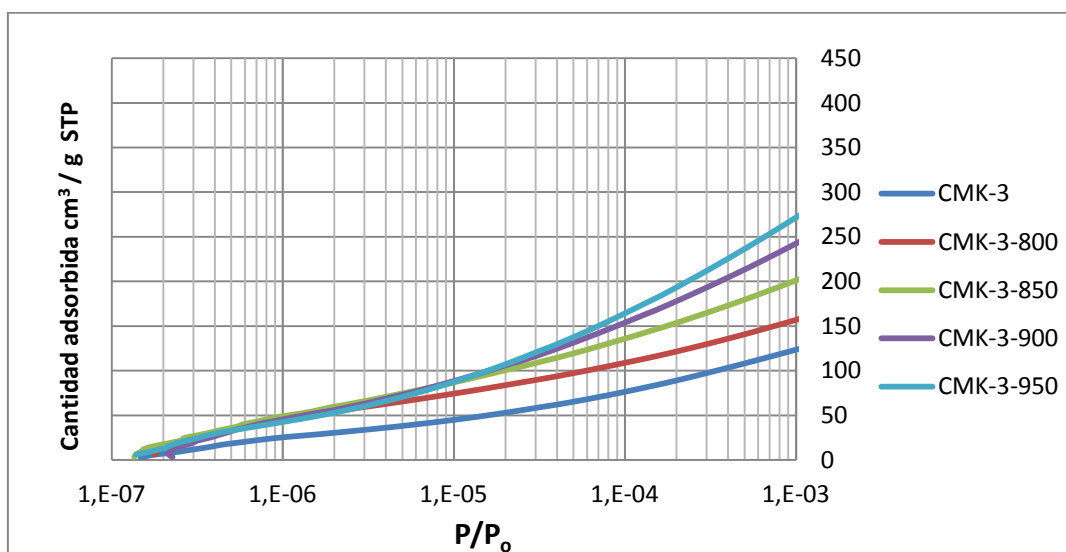


Figura 5.5: Isotermas de adsorción de N_2 de los CMK a bajas presiones

Esta es una gráfica en escala semilogarítmica de la presión relativa frente a la capacidad de adsorción, que nos permite observar con mayor precisión el comportamiento de la adsorción a bajas presiones.

A presiones relativas muy bajas, la mayor parte de la desorción tiene lugar en la región de los ultramicroporos y supermicroporos ($<1\text{nm}$) de acuerdo a Gadiou R. et al. [27].

De entre todas las muestras, el CMK-3-950, junto con el CMK-3-900 muestran la mayor capacidad de adsorción a presiones relativas reducidas, lo que implica que tienen el mayor volumen de poros menores de 1nm .

Observamos también que con el aumento de la presión relativa, todas las muestras han mejorado la capacidad de adsorción de manera constante y el CMK-3-950 exhibe mayor capacidad de adsorción que el resto de carbones a partir de $P/P_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ aproximadamente. Este aumento en la capacidad de adsorción se debe precisamente al aumento de la cantidad de microporos. Hay por tanto una relación directa entre el

desarrollo de la microporosidad y el aumento de la capacidad de adsorción a bajas presiones, es decir, que cuanto mayor sea la pendiente de la curva a bajas presiones, mayor será su capacidad de adsorción y por tanto su microporosidad, que es lo que se observa en la gráfica superior.

5.2.2.3. Distribución BJH

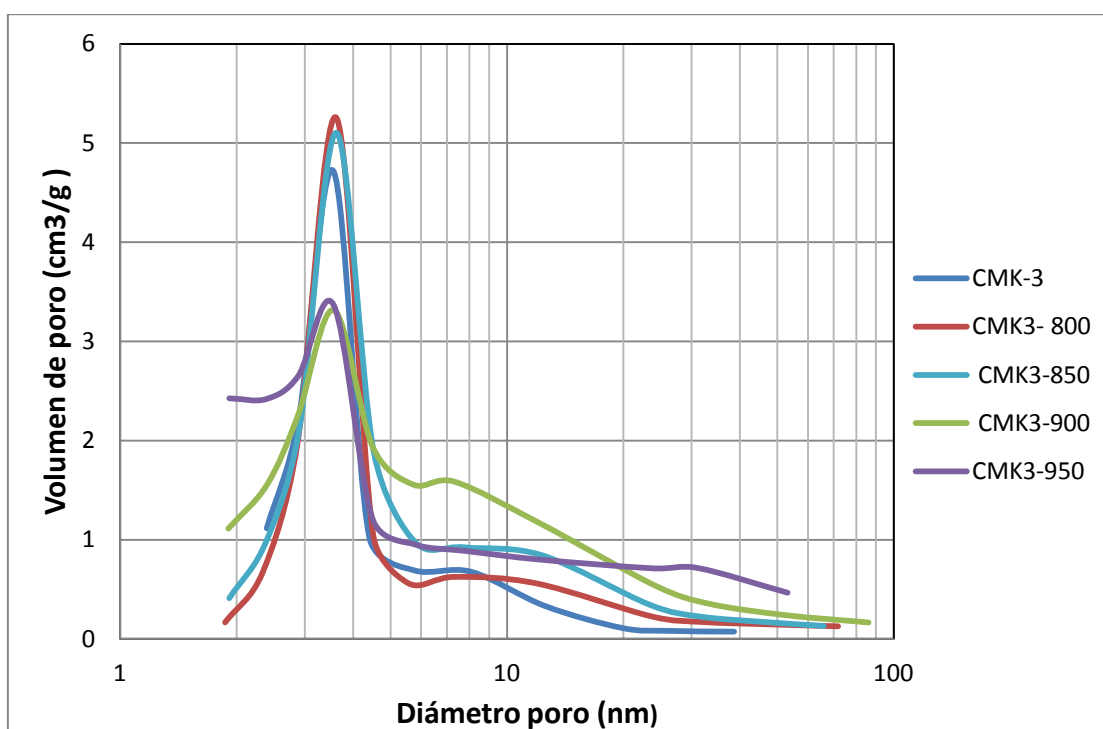


Figura 5.5: Distribución BJH de los diferentes CMKs

Podemos observar en la Figura 5.5 que los carbones activados con CO₂ siguen una distribución similar a la del CMK-3. Conservan todos ellos un pico de mesoporosidad en la zona de alrededor de los 3,6 nm, por tanto su tamaño de poro es muy similar.

Conforme vamos pasando de un carbón a otro con mayor temperatura de activación, aumenta también este pico. Esto concuerda, ya que antes hemos comprobado que en estos carbones la mesoporosidad aumentaba al aumentar la temperatura de activación. Excepto en el CMK-3-900 en el que también se observa aquí una disminución de su mesoporosidad. Este hecho es debido probablemente a la ruptura de las paredes de los mesoporos dando lugar primero a la formación de mesoporos más anchos (alrededor de 7 nm) procedentes de la unión de dos poros y finalmente a

la formación de mesoporos y macroporos de mayor tamaño a 950 °C debido al colapso de parte de la mesoporosidad.

Se observa también un aumento de la microporosidad conforme aumenta la temperatura, siendo este aumento discreto en el caso del CMK-3-800 y el CMK-3-850, mientras que el aumento en el CMK-3-900 y CMK-3-950 es mucho más evidente ya que la forma de las distribuciones indica que por debajo de los 2 nm hemos desarrollado volúmenes de poro significativos.

5.2.2.4. XRD de bajo ángulo. Pérdida de estructura con la activación

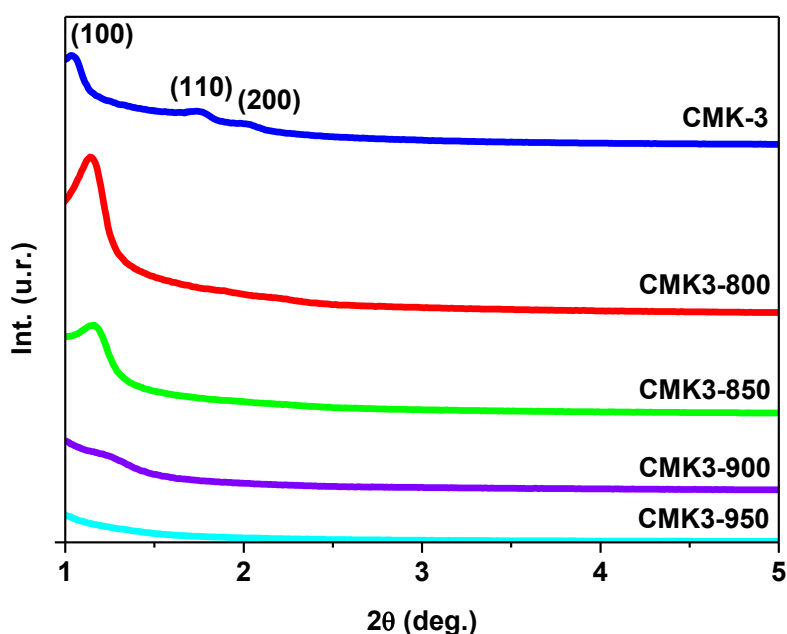


Figura 5.6: Análisis XRD de los carbones para comprobar la pérdida de estructura ordenada porosa

La figura 5.6. muestra los resultados de XRD a bajo ángulo para la muestra original (CMK-3) y para las activadas con CO_2 a diferentes temperaturas. La muestra CMK-3 presenta un pico intenso de difracción a la izquierda, cerca del eje vertical y 2 picos más, también bastante visibles, más cerca de la zona de $2\theta=2$. Estos son característicos de estructuras hexagonales bi-dimensionales.

En las muestras activadas, el primer pico se va haciendo más ancho reduciendo su intensidad y desplazándose hacia mayores ángulos conforme aumentamos la

temperatura de activación. Los otros dos picos cada vez son más imperceptibles. Estos resultados también demuestran el colapso de la estructura mesoporosa ordenada.

5.3. Carbones CMK-3 frente a otros carbones comerciales

Debido a que más adelante compararemos los resultados de nuestros carbones CMK con otros carbones comerciales, en este apartado compararemos brevemente las propiedades texturales de unos y otros carbones entre sí. Los carbones comerciales elegidos son de la casa comercial Norit y producidos a gran escala para su aplicación en la captura de vapores de combustible en cánisters. NORA0, de referencia comercial Norit CNR 115, se usa en cánister de vehículos diesel mientras que NORB0, de referencia comercial Norit CN 250, se usa en cánister de vehículos a gasolina.

Isotermas de adsorción

En este gráfico comparamos las isotermas de adsorción de los carbones comerciales NORA0 y NORB0 a dos muestras de CMK-3 activado a 900 y 950°C, que son los carbones más prometedores.

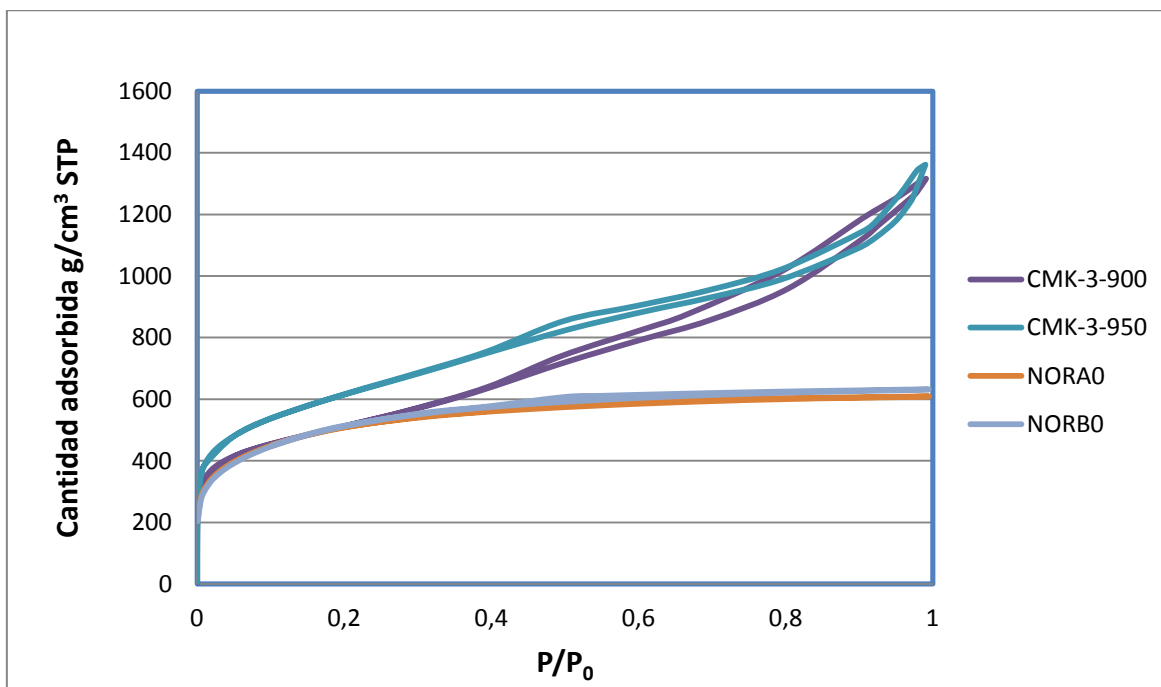


Figura 5.7: Comparativa de las isotermas de adsorción de los carbones comerciales NORA0 y NORB0 frente a los carbones ordenados mesoporosos CMK-3-900 y CMK-3-950

Los carbones comerciales NORB0 y NORA0 presentan una isoterma de adsorción de tipo I, típica de materiales microporosos. Se observa claramente la adsorción de N_2 a bajas presiones relativas aunque también se aprecia un cierto grado de mesoporosidad, que viene definida por la presencia de una pendiente suave ascendente en la isoterma, debido a la condensación en forma de multicapa del N_2 a presiones relativas medias, así como la presencia de una leve histéresis entre las ramas de adsorción y desorción de la isoterma. La presión relativa a la que se produce la máxima adsorción en los carbones comerciales está alrededor de 0.6 a partir de la cual ya no aumenta la cantidad adsorbida.

Si los comparamos con los carbones CMK-3-900 y CMK-3-950 observamos que el primero posee una mayor capacidad de adsorción de N_2 que los carbones comerciales desde presiones parciales muy bajas, mientras que el segundo hasta $P/P_0 = 0.2$ es muy similar a ellos y alcanzado este punto empieza a aumentar de manera constante su capacidad de adsorción. Ambos carbones CMK continúan aumentando su capacidad de adsorción durante todo el rango de presiones relativas, llegando a sobrepasar el doble de la capacidad de adsorción de los carbones comerciales a presiones relativas próximas a 1.

Superficie BET y volumen de poro

Tabla 5.4: Comparativa de SBET y volumen de poros de los carbones comerciales NORA0 y NORB0 frente a los carbones mesoporosos ordenados CMK-3-900 y CMK-3-950

Carbones	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	V_{Meso} (cm ³ /g)	V_{Micro} (cm ³ /g)
NORA0	1528,3	0,9423	0.1678	0,7745
NORB0	1589,5	0,9769	0.2192	0,7572
CMK-3-900	1689,7	2,036	1,342	0,694
CMK-3-950	2017,8	2,107	1,288	0,819

La tabla 5.4 nos muestra la superficie BET y la distribución de volumen de poros de los carbones comerciales NORA y NORB y los carbones ordenados mesoporosos CMK-3-900 y CMK-3 950.

Se observa que los carbones comerciales presentan propiedades texturales muy similares, siendo en general superados por los CMKs. Los dos CMK presentan una superficie BET superior a la de los comerciales y un volumen total de poros que duplica con creces el de los comerciales, cosa que ya observamos en las isotermas de adsorción anteriores. Los CMKs, como era de esperar presentan un volumen de mesoporos mucho mayor que los carbones comerciales, los cuales pese a ser primordialmente microporosos, presentan también algo de mesoporosidad.

El volumen de microporos es similar, tanto en los CMKs como en los carbones comerciales, siendo en el caso del CMK-3-900 algo inferior a los comerciales, sin embargo el volumen de microporos del CMK-3-950 es ligeramente superior.

5.4. Pruebas en el sistema de emisiones evaporativas

Se comprueba con las gasolinas la capacidad de adsorción del carbón de partida, CMK-3 y los que han sido activados con CO₂. En estos experimentos se han ensayado cinco tipos de carbones. CMK-3 y CMK-3 activado a temperaturas de 800, 850, 900 y 950°C con gasolinas con un 10% de etanol y sin etanol (A+B).

Las gasolinas empleadas en nuestros experimentos suponen una mezcla compleja de 5 compuestos modelo más el etanol. El componente que seguiremos para medir la capacidad de adsorción será el Isopentano.

Se considera un ciclo finalizado cuando el carbón está saturado y cuando la concentración que se libera a través de él es igual o superior al 2% de la concentración inicial de Isopentano en la gasolina.

Se medirá el tiempo que le cuesta alcanzar este punto, t , y a su vez se comparará con el tiempo empleado en saturar un lecho de arena (masa = 2g) que nos servirá de blanco y cuyo tiempo será t_0 .

Para poder realizar 2 ciclos de adsorción diarios, la cantidad de material que empleamos fue de 0.1g de carbones de la serie CMK y 1.9 g de arena.

En el caso de los carbones comerciales se emplearon 0.2 g de carbón activado y 1.8 g de arena por lo que para poder comparar los resultados con la serie CMK fue necesario normalizar los resultados de NORA0 y NORB0 a la mitad de masa. Así el nuevo tiempo de ruptura normalizado corresponde a:

$$t_{\text{norm}} = \frac{t - t_0}{2} + t_0$$

5.4.1. Efecto de la activación y la presencia de etanol y su eficacia frente a carbones comerciales

Si comparamos los carbones CMK-3 en la figura 5.8 en experimentos con gasolinas sin etanol, se observa en el primer ciclo, que la capacidad de adsorción, aumenta en los carbones activados con la temperatura de activación. Esto era previsible, ya que hemos demostrado antes (tabla 5.3) que la superficie activa y el volumen de poros aumentaba con la temperatura de activación, con lo cual era de esperar que aumentara también la capacidad de adsorción de vapores de gasolina.

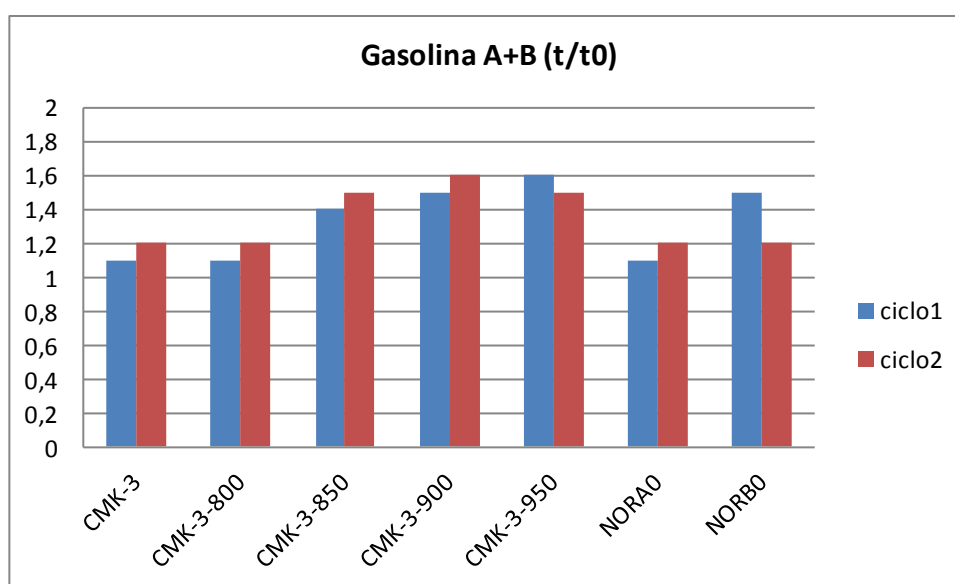


Figura 5.8: Relación de tiempos de ruptura para gasolinas sin alcohol. Para los carbones comerciales se presenta t_{norm}/t_0

Si comparamos los carbones CMK-3 frente a los carbones comerciales NORA0 y NORB0, se observa que el CMK-3 de partida y el menos activado (800) tienen una capacidad de adsorción similar al NORA0 pero inferior al NORB0. Sin embargo, los carbones más activados (850, 900 y 950) tienen una capacidad de adsorción muy superior a la del NORA0 y comparable o ligeramente superior a la del NORB0.

Si observamos el segundo ciclo, que nos da una medida de la capacidad regenerativa del carbón, observamos que en el caso de los carbones CMK, el segundo ciclo muestra una capacidad de absorción equiparable al primer ciclo. Siempre dentro del error experimental (~10%) que supone trabajar con cantidades tan pequeñas de carbón activado.

Comparados con los carbones comerciales NORA0 y NORB0 en su segundo ciclo, los carbones CMK se comportan bastante mejor y conservan una capacidad de adsorción igual o superior a la de ambos carbones comerciales. Además cabe destacar que el carbón comercial con mejor comportamiento en el ciclo 1 (NORB0) pierde bastante capacidad de adsorción en el segundo ciclo mientras que los carbones activados de la serie CMK se “limpian” mejor entre ciclos.

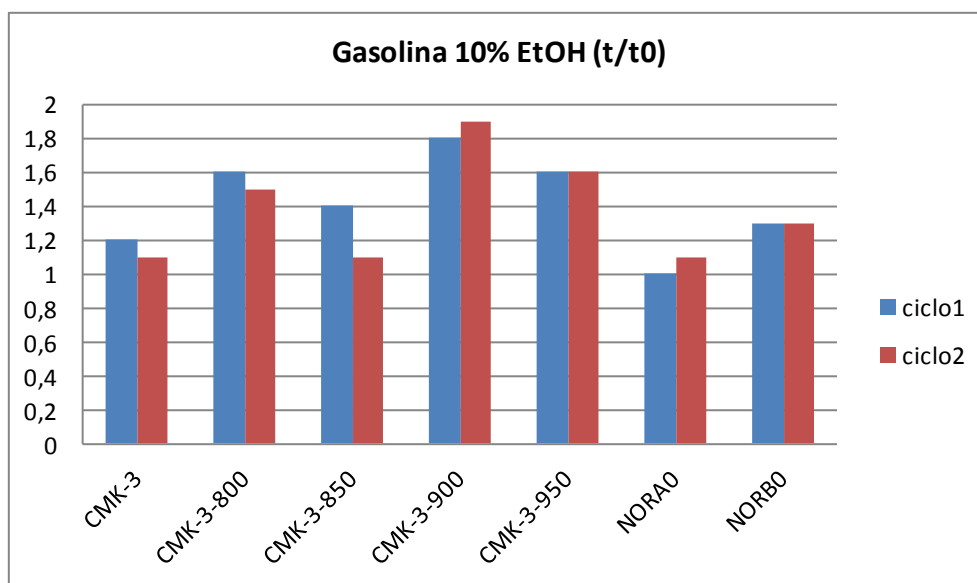


Figura 5.9: Relación de tiempos de ruptura para gasolinas con alcohol (10%). Para los carbones comerciales se presenta t_{norm}/t_0

En la figura 5.9 observamos que en las gasolinas con etanol en el primer ciclo los CMK aumentan su capacidad de adsorción conforme aumenta el grado de activación del carbón aunque esta tendencia no es tan clara como en el caso de las gasolinas sin etanol. Si los comparamos con los carbones comerciales observamos que nuestras muestras presentan una capacidad de adsorción que supera ampliamente el rendimiento de NORA0 y NORB0.

Comparando los segundos ciclos como medida de la capacidad regenerativa de los carbones se observa que la capacidad de adsorción se conserva bien en todos los casos excepto para el carbón activado a 850°C y además sigue siendo superior a la de los carbones comerciales que se usan en los cánister actuales.

En la figura 5.10 comparamos el efecto de la adición de etanol a las gasolinas convencionales. Podemos observar que los carbones comerciales que se usan en los sistemas de control de emisiones evaporativas disminuyen su rendimiento con la presencia del biocombustible. Esto puede ser debido a que la afinidad de estos

carbones por compuestos polares como el etanol es mayor que para los hidrocarburos de la gasolina. Por lo tanto se saturan rápidamente sus sitios activos por la adsorción de moléculas del alcohol y los hidrocarburos se retienen peor.

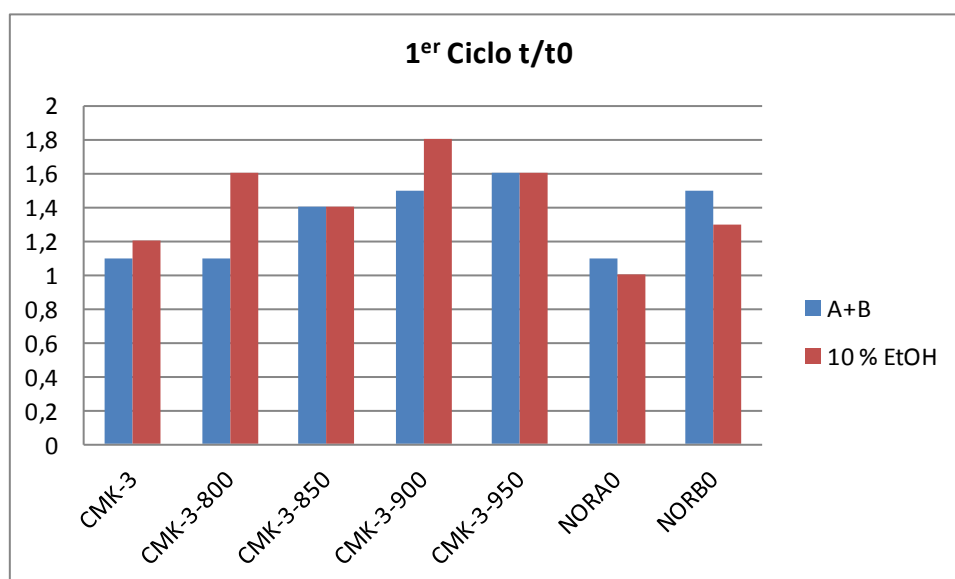


Figura 5.10: Relación de tiempos de ruptura del 1^{er} ciclo para gasolinas con y sin alcohol. Para los carbones comerciales se presenta t_{norm}/t_0

Sin embargo, en el caso de los carbones ordenados mesoporosos la eficacia relativa (siempre medida frente a un lecho de arena) de los mismos se mantiene o incluso mejora ligeramente cuando añadimos el etanol al combustible. Como apuntamos en el apartado 5.3, los carbones activados CMK que presentaban mejores propiedades texturales (CMK-3-900 y CMK-3-950) presentan una microporosidad similar a la de los carbones comerciales (NORA0 y NORB0) pero además presentan una elevada mesoporosidad haciendo que el volumen de poro total sea mucho mayor. De esta forma tenemos una doble ventaja, más porosidad para poder adsorber el etanol y no perder capacidad de adsorción de los hidrocarburos y también poros menos estrechos para poder realizar una mejor limpieza del carbón entre ciclos y menor desactivación.

5.4.2. Estabilidad frente al número de ciclos

A partir de los resultados obtenidos con los distintos CMK, se selecciona el carbón en el que se observe el mejor compromiso entre capacidad de adsorción y regeneración. Es seleccionado el CMK-3-900. Con este carbón se ensayarán diferentes ciclos de adsorción/desorción para comprobar su capacidad de regeneración y capacidad de adsorción. Se realizarán pruebas de 5 ciclos regenerándose el carbón con aire al finalizar el ciclo. (El proceso es explicado con más detalle en el apartado 4.3.3.Descripción del proceso experimental).

Para calcular la eficiencia frente al número de ciclos, se mide el tiempo que tarda en saturar el lecho de carbón en el primer ciclo y en los ciclos posteriores se calcula el rendimiento a partir de la relación de tiempo entre su tiempo de ruptura y el del primer ciclo, al que se le asocia un valor del 100% de rendimiento. Con estos valores se realiza unas tablas:

Tabla 5.5: Ciclos de adsorción/desorción de gasolina sin etanol (A+B) y de gasolina con etanol (EtOH10%)

A+B			EtOH 10%		
CMK3-900	t_s	Rto%	CMK3-900	t_s	Rto%
Ciclo1	119	100	Ciclo1	86	100
Ciclo2	115	97	Ciclo2	88	102
Ciclo3	116	97	Ciclo3	85	99
Ciclo4	114	96	Ciclo4	86	100
Ciclo5	114	96	Ciclo5	85	99

Para comparar el rendimiento del CMK con el de un carbón comercial realizaremos la misma tabla al NORB0:

Tabla 5.6: Ciclos de adsorción/desorción de gasolina con etanol en carbón comercial NORB0

EtOH 10%		
NORB0	t_s	Rto%
Ciclo1	86	100
Ciclo2	82	96
Ciclo3	80	93
Ciclo4	80	93
Ciclo5	80	93

Los resultados obtenidos se representan en la gráfica 5.11 donde se muestra el rendimiento del CMK con gasolina con etanol y sin etanol y del NORB0 solo con gasolina con etanol.

Se observa que el rendimiento del carbón comercial disminuye con el número de ciclos hasta estabilizarse alrededor del 93%, mientras que en el CMK-3-900, en el caso de la gasolina sin etanol, el rendimiento se estabiliza al 96% y en el caso de la gasolina con etanol a penas se observa descenso en el rendimiento.

Como hemos comentado anteriormente la presencia de mesoporosidad en los carbones activados CMK favorece tanto la capacidad de adsorción como la capacidad regenerativa del mismo.

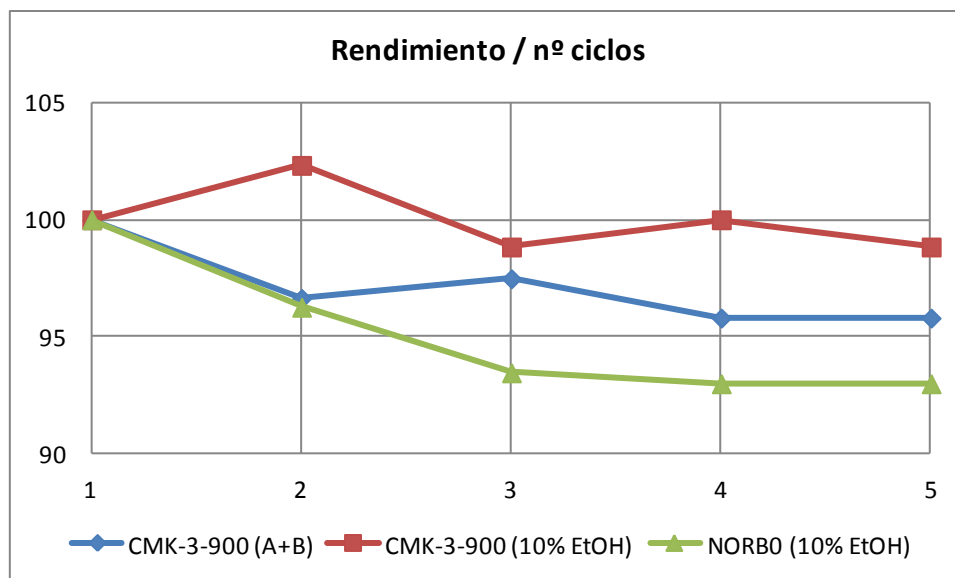


Figura 5.11: Rendimiento frente al número de ciclos de adsorción/desorción.

6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este proyecto sobre el empleo del carbón ordenado mesoporoso CMK-3 activado con CO_2 en los sistemas de control de emisiones evaporativas de gasolinas a las que se les ha incorporado biocombustibles como el etanol, son las siguientes:

Durante el proceso de activación del CMK-3 con CO_2 a diferentes temperaturas, la S_{BET} y el V_{total} de poros incrementan paralelamente al aumento en la temperatura de activación, mientras que el V_{meso} aumenta ligeramente. Este aumento en el V_{total} de poros y la S_{BET} se debe casi en su totalidad a la creación de microporosidad. Conviene mencionar que a partir de 900 °C, se produce un ensanchamiento de la mesoporosidad debido al colapso de parte de la estructura mesoporosa.

Los CMKs con mejores propiedades texturales (CMK-3-900 y CMK-3-950) presentan una microporosidad similar a la de los carbones comerciales (NORAO y NORBO) pero además presentan una elevada mesoporosidad haciendo que el volumen de poro total sea mucho mayor. Esta nueva distribución de poros da lugar a una alta capacidad de adsorción de etanol sin perder capacidad de adsorción de hidrocarburos.

Debido a la existencia de una abundante mesoporosidad también se favorece la capacidad de regeneración de los carbones activados CMKs frente a los comerciales que son principalmente microporosos.

La pérdida de masa de carbón debido a la oxidación durante la activación con CO_2 también aumenta con la temperatura, debiendo establecerse un compromiso entre el rendimiento del carbón y la pérdida de masa durante la activación, siendo los 900°C la temperatura límite para alcanzar este compromiso.

7. NOMENCLATURA

A	Parámetro del cálculo del volumen de microporos (J/mol·K)
a_m	Área de la molécula de adsorbato en la monocapa (nm ²)
c	Constante de la Ecuación de BET
E_{0ads}	Energía característica de la adsorción (J/mol)
E_G	Energía de banda (eV)
h_ν	Energía de excitación (eV)
N_a	Número de Avogadro (moléculas/mol)
P	Presión parcial de N ₂ (Pa)
P_0	Presión de saturación (Pa)
PM_s	Peso molecular del adsorbato (g/mol)
R	Constante de los gases ideales (J/mol·K)
S_{BET}	Superficie calculada por el método BET (m ² /g)
T	Temperatura (K)
t_0	Tiempo de ruptura del lecho de arena (min)
t_r	Tiempo de ruptura del lecho de carbón (min)
V_{meso}	Volumen total de mesoporos (cm ³ /g)
V_{N_2}	Volumen total de microporos (cm ³ /g)
V_T	Volumen total de poros (cm ³ /g)
w_m	Capacidad de adsorción por monocapa (g/g _{adsorbente})
β	Coefficiente de afinidad (Ec. De Dubinin Radushkevich)

Siglas

BET	Brunauer, Emmett y Teller
CB	Banda de conducción
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COVNM	Compuestos orgánicos volátiles no metano
DEA	Dietanolamina
DR	Dubinin-Radushkevich
DTP	Distribución de tamaños de poro
DVPE	Presión de vapor equivalente
FID	Detector de ionización en llama
GWC	Capacidad de trabajo de gasolina
ICP	Plasma de Acoplamiento Inductivo
TBT	Tetrabutóxido de titanio
TVFM	Teoría sobre Llenado del Volumen de Microporos
VB	Banda de valencia
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X
OMM	Materiales ordenados mesoporosos
OMC	Carbón ordenado mesoporoso
XRD	Difracción de rayos X
Cmc	Concentración micelar crítica
TLCT	True liquid crystal templating
DVPE	Dry Vapor Pressure Equivalent

8. BIBLIOGRAFIA

1. R. Atkinson. *Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x*. Atmospheric Environment, Vol. 34, (2000), pp. 2063-2101.
2. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32001L0081:ES:NOT>
3. EUCAR, JRC, CONCAWE. *Effects of Gasoline Vapour Pressure and Ethanol Content on Evaporative Emissions from Modern Cars*. European Commission. Institute for Environment and Sustainability. 2007.
4. B. Wahlund, J. Yan, M. Westermarck. *Increasing biomass utilisation in energy systems: A comparative study of CO₂ reduction and cost for different bioenergy processing options*. Biomass and Bioenergy, Vol. 26, (2004), pp. 531-544.
5. R. K. Niven. *Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, Vol. 9, (2005), pp. 535-555.
6. Reglamento Nº715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de junio de 2007.
7. Margaret Iley, H. Marsh, F. Rodríguez Reinoso. *The adsorptive properties of carbonised olive stones*. Carbon, Vol.11, (1973), pp. 633-636.
8. P.C. Angelomé. *Films delgados mesoporosos de óxidos metálicos, mixtos e híbridos. Hacia un diseño racional de nanomateriales funcionales*. Tesis Doctoral, 2008. Universidad de Buenos Aires
9. V. Meynen, P. Cool, F. Vansant (2009) *Verified syntheses of mesoporous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, Vol.125, (2009), pp. 170–223..
10. M^a. D. Esquivel Merino. *Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos*. Tesis Doctoral, (2011). Universidad de Córdoba.

11. B. Naik, N.N. Ghosh. *A review on chemical methodologies for preparation of mesoporous silica and alumina based materials*. Recent Patents on Nanotechnology, Vol.3, (2009), pp. 213–224.
12. Ferdi Schüth. *Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials*. Chem. Mater, Vol.13, (2001), pp. 3184-3195
13. Galo J. de A. A. Soler-Illia; Clément Sanchez; Bénédicte Lebeau; Joël Patarin. *Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures*. Chemical Reviews , Vol.102, (2002), pp. 4093-4138.
14. Freddy Kleitz. *“Ordered Mesoporous Materials: Template removal, Frameworks and Morphology”*. Ludwig Maximilien University(2001).
15. Matthew T. J. Keene , Renaud Denoyel and Philip L. Llewellyn. *Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials*. J. Chem. Soc.,Chem.Comm. (1998) pp. 2203-2204.
16. M. Jaroniek. *Design, synthesis and characterization of ordered mesoporous materials for environmental applications*. Combined and Hybrid Adsorbents. NATO Security through Science Series, Vol. 16, (2006), pp .23-36
17. R. Ryoo, S.H. Joo, and S. Jun, *Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation*, J. Phys. Chem. Vol. 103, (1999), pp. 7743-7746 .
18. Zheng-li TAN, Hui-ning XIAO, Run-duo ZHANG, Zi-Sheng ZHANG, Serge Kaliaguine, *Potential to use mesoporous carbon as catalyst support for hydrodesulfurization*, New Carbon Materials, Vol. 24, (2009), pp. 333-343.
19. Samant, P.V., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L. *Mesoporous carbon supported Pt and Pt-Sn catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde*. Catal.Today, Vol. 102-103, (2005), pp. 183-188.

20. Lei Liu, Qing-Fang Deng, Yu-Ping Liu, Tie-Zhen Ren, Zhong-Yong Yuan, *HNO₃-activated mesoporous carbon catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene*. Catalysis Communications, Vol. 16, (2011), pp. 81-85
21. Shinae Jun, Sang Hoon Joo, Ryong Ryoo, Michal Kruk, Mietek Jaroniec, Zheng Liu, Tetsu Ohsuna, Osamu Terasaki. *Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure*. J.Am.Chem. Soc. Vol. 122, (2000), pp. 10712-10713.
22. Ryong Ryoo,, Sang Hoon Joo, and, and Shinae Jun. *Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation*. The Journal of Physical Chemistry Vol. 103, (1999), pp. 7743-7746 .
23. G.Zolfaghari, A.Esmaili-Sari, H.Younesi,R.Baydokhti *Surface Modification of Ordered Nanoporous Carbons CMK-3 via a Chemical. Oxidation Approach and its Application in Removal of Lead Pollution from Water*. 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Technology. IPCBEE vol.6, (2011).
24. Kaisheng Xia, Qiuming Gao, Shuqing Song, ChundongWu, Jinhua Jiang, Juan Hu, Lu Gao. *CO₂ activation of ordered porous carbon CMK-1 for hydrogen storage*. International Journal of Hydrogen Energy Vol. 33, (2008), pp. 116–123.
25. Kaisheng Xia, Qiuming Gao , Chundong Wu, Shuqing Song, Meiling Ruan. *Activation, characterization and hydrogen storage properties of the mesoporous carbon CMK-3*. Carbón Vol.45, (2007), pp. 1989–1996.
26. N. D. Lysenko, P. S. Yaremov, A. V. Shvets, and V. G. Il'in. *Effect of the chemical and structural modification of CMK-3 mesoporous carbon molecular sieve on hydrogen adsorption*. Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 45, (2009), pp. 380-385.
27. Gadiou R, Saadallah SE, Piquero T, David P, Parmentier J, Guterl CV. *The influence of textural properties on the adsorption of hydrogen on ordered nanostructured carbons*. Micropor Mesopor Mater. Vol. 79, (2005), pp. 121.